

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
З КУРСУ ФІЗИКИ**

РОЗДІЛ „МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА”

(для студентів 1 курсу денної і заочної форм навчання бакалаврів
за напрямками 0708 – „Екологія”, 0926 – „Водні ресурси”)

ХАРКІВ – ХНАМГ – 2008

Молекулярна фізика: конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної і заочної форм навчання бакалаврів за напрямками 0708 – „Екологія”, 0926 – „Водні ресурси”). / Укл.: Єфімова О.В., Любченко М.В. – Харків: ХНАМГ, 2008. – 127 с.

Укладачі: О.В. Єфімова, М.В. Любченко.

Рецензент: канд. фіз.-матем. наук, доц. Ю.Д. Оксюк

Рекомендовано кафедрою фізики,
протокол № 8 від 22 травня 2008 р.

ЗМІСТ

Розділ 1. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ

Вступ	5
§ 1.1 Статистичний метод. Основні поняття молекулярно-кінетичної теорії.....	7
§ 1.2 Закони ідеального газу.....	11
§ 1.3 Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії.....	14
§ 1.4. Барометрична формула. Розподіл Больцмана.....	17
§ 1.5 Закон Максвелла про розподіл молекул ідеального газу за швидкостями.....	21
§ 1.6 Закон Максвелла про розподіл молекул ідеального газу по енергіях.....	25
§ 1.7 Експериментальне обґрунтування молекулярно-кінетичної теорії....	26

Розділ 2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

§ 2.1 Термодинамічний метод.....	31
§ 2.2. Закон про рівномірний розподіл енергії по ступенях свободи молекул.....	32
§ 2.3 Внутрішня енергія термодинамічної системи і ідеального газу.....	34
§ 2.4 Робота газу при зміні його об'єму. Рівноважні процеси.....	36
§ 2.5 Робота і теплота.....	38
§ 2.6. Перший закон термодинаміки.....	40
§ 2.7. Теплоємності. Рівняння Майєра.....	42
§ 2.8 Застосування першого закону термодинаміки до ізопроцесів в ідеальних газах.....	46
§ 2.9 Адіабатний процес.....	49
§ 2.10 Політропний процес.....	52

Розділ 3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

§3.1 Круговий процес (цикл). Оборотні й необоротні процеси.....	55
§ 3.2 Ентропія.....	57
§3.3 Представлення ізопроцесів ідеального газу на діаграмі T-S.....	60

§3.4 Статистичне тлумачення ентропії. Принцип зростання ентропії.....	63
§ 3.5 Другий і третій закони термодинаміки.....	66
§ 3.6 Тепловий двигун і холодильна машина.....	68
§ 3.7 Цикл Карно і його ККД. Теорема Карно.....	71
Розділ 4. ФІЗИЧНА КІНЕТИКА	
§ 4.1 Середня довжина вільного пробігу молекул.....	79
§ 4.2 Загальні уявлення про явища перенесення.....	80
§4.3 Розріджені гази і їх властивості.....	87
Розділ 5. ВЛАСТИВОСТІ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ	
§ 5.1 Сили і потенційна енергія міжмолекулярної взаємодії.....	91
§ 5.2 Рівняння Ван-дер-Ваальса.....	93
§ 5.3 Ізотерми Ван-дер-Ваальса і їх аналіз.....	95
§ 5.4 Внутрішня енергія реального газу.....	98
§ 5.5 Ефект Джоуля-Томсона.....	99
Розділ 6. ВЛАСТИВОСТІ ПАРИ, РІДИНИ І ТВЕРДОГО ТІЛА	
§ 6.1 Фаза, агрегатні стани, фазові переходи.....	103
§ 6.2 Випаровування, сублімація, конденсація, плавлення і кристалізація.....	104
§ 6.3 Діаграма стану і її аналіз.....	107
§ 6.4 Властивості рідин. Поверхневий натяг.....	110
§ 6.5 Змочування. Капілярні явища	113
§ 6.6 Тверді тіла: кристалічні й аморфні	116
§ 6.7 Типи кристалічних твердих тіл	118
§ 6.8 Дефекти в кристалах.....	121
§ 6.9 Пружні властивості твердих тіл	123
Список використаних джерел.....	127

Розділ 1

МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ

Вступ

Допитливість – одна з найпозитивніших рис характеру людини. Найчастіше питання „Чому?” виникає у дітей, але з віком ми поступово забуваємо, яким яскравим воно може зробити повсякденне життя. Та здатність дивуватися, бажання пізнавати оточуючий світ ніколи не зникає повністю. І для того, щоб виробити свій власний світогляд, кожен має знайти відповіді, адже свободу особистості визначає здатність знаходити їх самостійно. Наука є доробком людей, які обрали пошук відповідей своєю професією (символ сучасної фізики Альберт Айнштейн говорив: „Наука – це спосіб задовольнити свою цікавість за державний кошт”).

Студент-першокурсник у перший же тиждень свого навчання стикається з досить великою кількістю дисциплін, кожна з яких, безумовно, є важливою. Як викладачам фізики, нам, природньо, хотілося б зробити свій курс найцікавішим. І для цього є проста передумова: фізика має пояснення до безлічі „Чому?”, а також може навчити певним рецептам пошуку відповідей. До того ж, кожному під силу збільшити ерудицію, засвоївши цей курс. Бо почнемо ми з „абетки”, і тільки згодом перейдемо до досить простих формул, міркувань і пояснень деяких явищ природи.

Кожна наука має свою мову – термінологію. Отже визначимо основні поняття. Фізика перш за все – наука спостережень за навколишнім світом. Для того, щоб мати змогу робити об’єктивні висновки, треба навчитися виконувати вимірювання. Тому першим виникає питання, в яких одиницях вимірювати ту чи іншу величину. Ми будемо користуватися найпоширенішою системою одиниць – СІ (System International). Наведемо таблицю для тих величин, які нам надалі зустрінуться:

Таблиця 1.1 – Одиниці вимірювання

Фізична величина	Одиниця СІ	Інші одиниці
Довжина	метр	$1 \text{ м} = 10 \text{ дм} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^{10} \text{ Å}$ (ангстрем)
Час	секунда	$1 \text{ с} = \frac{1}{60} \text{ хвилини} = \frac{1}{3600} \text{ години}$
Сила	ньютон	$1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дін} \approx 0,1 \text{ кгс}$ (кілограм-сила)
Тиск	паскаль	$1 \text{ мм.рт.ст.} = 133 \text{ Па}$, $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Енергія	джоуль	Дж
Температура	кельвін	$1 \text{ К} = 1^\circ\text{C}$

Ви помітили, що деякі числа ми записували як ступені десяти. Це – дуже поширена у фізиці форма запису, а в молекулярній фізиці – просто необхідна. Справа в тому, що ми будемо працювати з надто малими числами (такими, як розміри атомів і молекул) і надто великими (кількість молекул). Для того, щоб в останньому випадку не писати сто тисяч мільярдів мільярдів, ми напишемо: 10^{23} . Розглянемо прості приклади:

1) $10^3 = 1000$ (ступінь вказує кількість нулів, які треба дописати до одиниці);

2) $10^{-3} = 0,001$ (від’ємне число показує кількість знаків, які будуть стояти у десятичному дробу після коми);

3) $10^3 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} = 10^{3+5-6} = 10^2$ (при множенні в результаті отримуємо десять в ступені, що дорівнює сумі ступенів множників);

$$\frac{10^3}{10^8 \cdot 10^{-5}} = 10^{3-8+5} = 10^0 = 1 \text{ (при перенесенні із знаменника в чисельник знак ступеня змінюється на протилежний).}$$

Додамо, що за допомогою ступенів десяти прийнято записувати

число в такому вигляді, щоб це було число від 1 до 10, помножене на десять в ступені.

§ 1.1 Статистичний метод. Основні поняття молекулярно-кінетичної теорії

Молекулярно-кінетична теорія ґрунтується на трьох основних положеннях: будь-яка речовина *складається з молекул*, що знаходяться у *неперервному русі* і *взаємодіють між собою*, залежно від відстані між ними: чим ближче молекули одна до одної, тим сильніше вони притягаються, але при зіткненні, тобто на дуже малих відстанях – відштовхуються.

Молекула – найменша частинка речовини, що має її хімічні властивості. Молекули складаються з однакових (у *простих речовинах*, наприклад: кисень, водень, ртуть) чи різних (у *хімічних сполуках*, наприклад: вода, сіль, аромат троянди) *атомів*, з'єднаних між собою хімічними зв'язками, що мають електромагнітну природу.

Залежно від агрегатного стану (тверде тіло, рідина чи газ), а також від тиску кількість молекул в одиниці об'єму (концентрація) різна. Найбільша відстань між молекулами, отже найменша їх кількість в 1 см^3 – в газах, але число їх все одно дуже велике. В 1 см^3 повітря приблизно $2 \cdot 10^{19}$ молекул при атмосферному тиску. Всі вони знаходяться в хаотичному тепловому русі (уявіть собі хмару комах: всі комахи рухаються, постійно міняючи напрям, але в цілому хмара залишається на місці), який тим інтенсивніший, чим вища температура. Простежити шлях однієї молекули – непросте завдання, кожної – неможливе для вирішення. На щастя, це і не потрібно для того, щоб передбачити поведінку речовин за різних умов: для таких великих кількостей молекул працюють *статистичні закони*, що дозволяють за допомогою *усереднених величин* (тиск, температура та ін.) повністю описати систему.

Поняття температури в повсякденному житті пов'язується з відчуттям холодного, теплого (холодна вода в морі восени і тепла влітку), гарячого (гаряча кава). Ці відчуття *суб'єктивні*: для однієї людини, „моржа”, вода і взимку в ополонці буде здаватися теплою, а іншій людині – і влітку в морі холодною. Ще приклад: металева кружка здається прохолоднішою за дерев'яний стіл, на якому вона стоїть, хоча температура однакова – кімнатна (чому так, розглянемо далі). Природньо, для визначення температури необхідні *об'єктивні* критерії. Наприклад, майже завжди при нагріванні речовина збільшує свій об'єм. Отже, якщо ртуть в термометрі збільшила об'єм, стовпчик піднявся, то це об'єктивне свідчення того, що збільшилася температура. Вимірювання температури засноване на тому факті, що при контакті тіл з різними температурами більш холодне нагрівається, а більш тепле – охолоджується до тих пір, поки не настане деякий *стаціонарний стан* (такий, що не змінюється з часом), називаний *тепловою рівновагою*. Тож приводимо у контакт з досліджуваною системою прилад для вимірювання температури – *термометр*, чекаємо, доки він прийме температуру цієї системи, і дивимось, які зміни відбулися. Звичні нам термометри засновані на розширенні ртуті чи спирту при нагріванні. Воно відбувається *лінійно*, тобто нагрівання на один градус завжди призводить до підняття стовпчика на певну кількість міліметрів шкали, проградуєваної відповідним чином. Винахідником термометра є Галілео Галілей.

Для кількісного визначення температури треба встановити числову шкалу. З 1968 року в науці прийнято застосовувати дві температурні шкали: *міжнародну практичну* і *термодинамічну*. Перша – це відома всім шкала Цельсія, одиниця вимірювання – градус Цельсія ($^{\circ}\text{C}$). Ця шкала визначається двома *реперними точками* (в термометрії – первинні відтворні температурні точки): 0°C і 100°C – відповідно, температури замерзання і кипіння води при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па. Друга шкала (шкала Кельвіна) градується в Кельвінах (K) і визначається за однією реперною

точкою, в якості якої взята потрібна точка води (температура, при якій крига, вода і водяна пара при тиску 609 Па знаходяться в термодинамічній рівновазі). Температура цієї точки $273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$. Отже, температура за термодинамічною шкалою (T) пов'язана з температурою за шкалою Цельсія (t) наступним співвідношенням:

$$T = t + 273,15.$$

Температуру $T=0$ називають нулем Кельвіна чи абсолютним нулем. Надалі ми розберемо, чому абсолютний нуль недосяжний, але наблизитися до нього з будь-якої точністю теоретично можливо. При абсолютному нулі тепловий рух молекул відсутній.

У США й Великобританії популярною також є шкала Фаренгейта. За точку кипіння води Ференгейт приймав 212°C , за точку замерзання – 32°C . За нуль він приймав точку замерзання суміші води, криги і нашатиря. Отже, якщо закордонний друг говорить, що в нього температура 100° , він не жартує, а має на увазі

$$t = \frac{100}{180} \cdot (100 - 32) \approx 37,8^\circ\text{C}.$$

Наостанок згадаємо, що температура є величиною, яка характеризує стан системи з великої кількості молекул, а саме – інтенсивність їх руху. З механіки відомо, що швидкістю тіла визначається його кінетична енергія. Висновок: у фізиці під температурою розуміють величину кінетичної енергії молекул. Тому не треба дивуватися, що температура у верхньому шарі атмосфери Землі, іоносфері, 500-1000 К (залежно від активності Сонця). Йдеться про те, що молекули мають відповідну швидкість, але кількість цих молекул приблизно в 10^{12} разів менша, ніж на рівні моря. Тож висока температура не „відчувається” у звичному для нас сенсі, і обшивка космічного корабля нагрівається тільки через тертя при високій швидкості руху (див. розділ 4).

Ми вже зрозуміли, що кількості молекул надзвичайно великі. Надалі нам будуть зустрічатися задачі, де в розрахунках ми мусимо враховувати

ці кількості. Щоб спростити розрахунки, і тим самим запобігти появі зайвих помилок, згадаємо ще одне поняття: кількість речовини (позначається літерою ν). Одиницею вимірювання кількості речовини є моль. Один моль будь-якої речовини складається з однакової кількості молекул, яка дорівнює числу Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹). Отже, кількість речовини визначає кількість молекул N :

$$N = \nu N_A.$$

За визначенням, число Авогадро дорівнює кількості атомів в 0,012 кг ізотопу вуглецю ¹²C. Молярна маса речовини

$$M = m_0 N_A,$$

де m_0 – маса однієї молекули.

Важливим є також поняття молярного об'єму. Однакова кількість речовини будь-якого газу при однакових тиску й температурі займає однаковий об'єм – закон Авогадро. За нормальних умов (0°C, 1 атм.) всі гази займають об'єм 22,41 л.

Задача 1. До якого об'єму треба накачати повітряну кульку масою 10 г гелієм, щоб вона полетіла? Густину повітря вважати рівною 1,23 кг/м³.

На кульку разом з гелієм у ній діють дві сили: тяжіння, направлена вниз:

$$P = (m_{\text{кульки}} + m_{\text{гелію}})g,$$

і Архімеда, направлена угору,

$$F_A = \rho_{\text{повітря}} gV.$$

Щоб кулька не падала вниз, ці сили мають дорівнювати одна одній.

$$(m_{\text{кульки}} + m_{\text{гелію}})g = m_{\text{кульки}} g + \rho_{\text{гелію}} gV = \rho_{\text{повітря}} gV,$$

Згадаємо закон Авогадро. Повітря і гелій вважаємо такими, що знаходяться в однакових умовах (подумайте, чи це точно так, а якщо ні, чим ми знехтували?). Тому в об'ємі, який займає гелій, буде така сама кількість молекул, що і в повітрі аналогічного об'єму. Отже густина гелію, тобто кількість кілограмів на метр кубічний, буде менша за густину

повітря в $\frac{M}{\rho_{\text{повітря}} V}$ разів. З попереднього рівняння,

$$V = \frac{m_{\text{повітря}}}{\rho_{\text{повітря}} - \rho_{\text{жидк}} p} = \frac{m_{\text{повітря}}}{\rho_{\text{повітря}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{жидк}} p}{\rho_{\text{повітря}}} \right)} =$$

$$= \frac{0,01}{1,23 \cdot \left(1 - \frac{0,002}{0,029} \right)} \approx 0,087 \text{ м}^3 = 8,7 \text{ л}.$$

Щоб кулька рухалася вгору, сила Архімеда має перевищити силу тяжіння, і кульку треба ще трошки підкачати.

§ 1.2 Закони ідеального газу

У фізиці часто застосовуються ідеалізовані моделі реальних ситуацій: це допомагає зрозуміти явище, фізику процесу, не вдаючись до деталей, причому часто точності теорій, розроблених за допомогою таких моделей, достатньо. Так, в молекулярно-кінетичній теорії використовують ідеалізовану модель – ідеальний газ. В ідеальному газі молекули вважаються матеріальними точками, які не взаємодіють на відстані, і зіткнення між ними й стінками посудини є пружними. При не дуже великих тисках і не дуже низьких температурах для вивчення реальних газів можна використовувати модель ідеального газу. Крім того, введенням відповідних поправок можна перейти до теорії реальних газів (див. розділ 5). Згадаємо закони для ідеальних газів.

Закон Бойля—Маріотта: для даної маси газу при постійній температурі добуток тиску газу на його об'єм є величина постійна:

$$pV = \text{const.} \quad (1.1)$$

Процес, що відбувається при постійній температурі, називають ізотермічним. Графік залежності між параметрами стану газу при постійній температурі називають ізотермою. Ізотерми в координатах p, V є

гіперболами, розташованими на графіку тим вище, чим вища температура, при якій проходить процес (рис. 1.1).

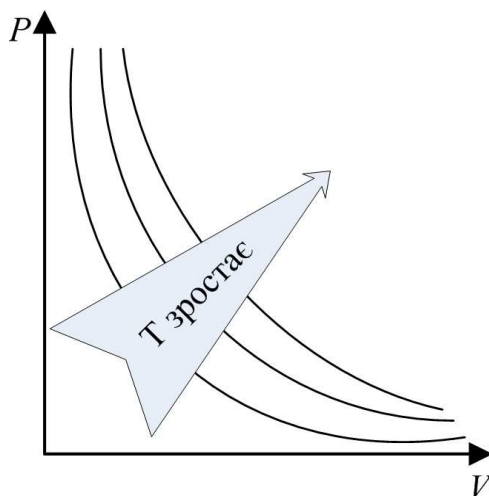


Рис. 1.1

Закон Гей-Люссака: об'єм даної маси газу при постійному тиску змінюється лінійно з температурою:

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad (1.2)$$

Процес, що відбувається при *постійному тиску*, називають ізобарним. Графік залежності між параметрами стану газу при постійному тиску називають ізобарою, яка в координатах V, t зображується прямою (рис. 1.2).

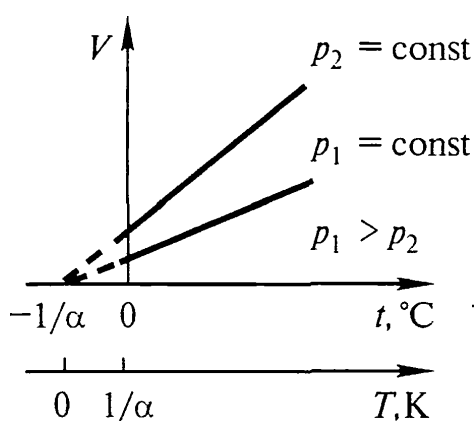


Рис 1.2.

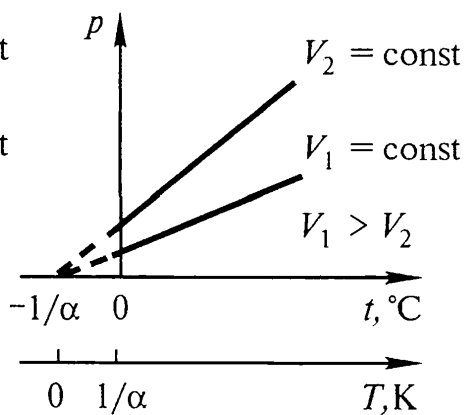


Рис 1.3.

Закон Шарля: тиск даної маси газу при постійному об'ємі змінюється лінійно з температурою:

$$p = p_0(1 + \alpha t). \quad (1.3)$$

Процес, що відбувається при *постійному об'ємі*, називають ізохорним.

Графік залежності між параметрами стану газу при постійному об'ємі називають *ізохорою*, яка в координатах p, t зображується прямою (рис. 1.3).

У рівняннях (1.2) і (1.3) t – температура за шкалою Цельсія, p_0 і V_0 – тиск і об'єм при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, коефіцієнт $\alpha = 1/273,15\text{ K}^{-1}$.

Вводячи у формули (1.2) і (1.3) термодинамічну температуру, законам Гей-Люссака і Шарля можна надати зручнішого вигляду:

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \left[1 + \alpha \left(T - \frac{1}{\alpha} \right) \right] = V_0 \alpha T,$$

$$p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \left[1 + \alpha \left(T - \frac{1}{\alpha} \right) \right] = p_0 \alpha T.$$

Наведені вище газові закони поєднані у рівнянні Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} PT = \nu RT, \quad (1.4)$$

де $R = 8,31\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ – універсальна газова стала. Рівняння (1.4) можна записати ще наступним чином:

$$p = \frac{\nu}{V} RT = \frac{\nu N_A}{V N_A} RT = nkT, \quad (1.5)$$

де n – концентрація, k – стала Больцмана,

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}\text{ Дж} / \hat{E}.$$

Рівняння (1.5) називають рівнянням стану ідеального газу. З нього випливає, що тиск за даної температури пропорційний концентрації молекул.

Закон Дальтона: тиск суміші ідеальних газів дорівнює сумі парціальних тисків p_1, p_2, \dots, p_n складаючих її газів:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n. \quad (1.6)$$

Парціальний тиск – тиск газу, що входить до складу газової суміші, якби він один займав об'єм, рівний об'єму суміші при тій же температурі.

Відзначимо, що при великому тиску компоненти суміші не можна розглядати як незалежні (виявляється їх взаємодія) і спостерігається відхилення від закону Дальтона.

Задача 2. Знайти масу повітря в аудиторії площею 100 м^2 і висотою 3 м до і після включення опалення (температури в аудиторії відповідно 17°C і 25°C), якщо атмосферний тиск 756 мм.рт.ст. не змінився.

З рівняння Менделєєва-Клапейрона легко знаходимо формулу для маси:

$$m = \frac{PV \cdot M}{RT} = \frac{P \cdot S \cdot h \cdot M}{R(t + 273,15)}.$$

Проводимо обчислення для першого і другого випадку, перетворення одиниць вимірювання виконуємо, користуючись табл. 1.1:

$$m_1 = \frac{756 \cdot 133 \cdot 100 \cdot 3 \cdot 0,029}{8,31(17 + 273)} \approx 362 \text{ кг},$$

$$m_2 = \frac{756 \cdot 133 \cdot 100 \cdot 3 \cdot 0,029}{8,31(25 + 273)} \approx 353 \text{ кг}.$$

§ 1.3 Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії

У попередніх параграфах ми тільки констатували деякі закони й рівняння, виведені значною мірою експериментально (тобто спочатку вчені, проводячи досліди, встановили відповідні закономірності, а потім, за допомогою розвитку теорії вдалося встановити певні обмеження, за яких ці закономірності з великою точністю є законами). Тепер ми підемо зворотнім шляхом: від побудови абстрактної моделі до її застосування до конкретної задачі.

Для спрощеного виведення основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії скористаємося наступними допущеннями:

1. Розглядається одноатомний ідеальний газ.
2. Молекули газу здійснюють хаотичний рух, причому всі напрями

руху рівноімовірні (підстава – тиск газу на стінки судини однаковий).

3. Хаотичний рух молекул замінюємо рухом уподовж трьох взаємно перпендикулярних напрямів, причому у будь-який момент часу уздовж кожного з них рухаються $1/3$ молекул (з них $1/6$ молекул рухаються уздовж даного напрямку в один бік, а $1/6$ молекул в інший).

4. Всім молекулам приписуємо однакові швидкості v .

Якщо на стінці посудини виділити елементарну ділянку dS , то за час dt до ділянки dS долетять всі молекули, що рухаються до неї, вміщені в об'ємі циліндра з основою dS і заввишки vdt : $\frac{1}{6}ndSvdt$, де n – концентрація молекул.

При кожному зіткненні молекула, що рухається перпендикулярно до ділянки, передає їй імпульс $m_0v - (-m_0v) = 2m_0v$ (m_0 – маса молекули).

Імпульс, переданий молекулами при зіткненні з ділянкою,

$$dP = 2m_0v \cdot \frac{1}{6}ndSvdt = \frac{1}{3}nm_0v^2dSdt.$$

Тиск, як відомо з механіки, – це відношення сили до площі, на яку ця сила діє. Тиск газу обумовлений тим, що велика кількість молекул кожен секунду стикається зі стінками посудини, яку заповнює газ, і тому імпульс молекул змінює свій напрям. Похідна від імпульсу за часом і є сила, залишилося тільки поділити на площу і отримаємо тиск газу на стінки посудини

$$p = \frac{dP}{dSdt} = \frac{1}{3}nm_0v^2. \quad (1.7)$$

Коли враховувати, що швидкості молекул не однакові, то можна ввести замість v^2 *середню квадратичну швидкість*

$$\langle v^2 \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}. \quad (1.8)$$

Тоді рівняння (1.7) можна записати у вигляді

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{\hat{e} \hat{a}} \rangle^2. \quad (1.9)$$

Рівняння (1.9) називають *основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії ідеальних газів*.

Відзначимо, що точне обчислення, з урахуванням руху молекул по всіх напрямках, приводить до такої самої формули.

Оскільки маса всіх молекул прийнята однаковою, то m_0 можна внести під знак середнього і формулу (1.9) записати у вигляді

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v_{\hat{e} \hat{a}} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle, \quad (1.10)$$

де $\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle$ – середня енергія поступального руху молекули.

Враховуємо, що

$$pV = \frac{1}{3} N m_0 \langle v_{\hat{e} \hat{a}} \rangle^2, \quad (1.11)$$

або

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m_0 \langle v_{\hat{e} \hat{a}} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} E, \quad (1.12)$$

де E – сумарна кінетична енергія поступального руху всіх молекул газу. Оскільки маса газу $m = N m_0$, то рівняння (1.11) можна переписати у вигляді

$$pV = \frac{1}{3} m \langle v_{\hat{e} \hat{a}} \rangle^2. \quad (1.13)$$

Для 1 моль газу $m = M$ (M – молярна маса), тому

$$pV_m = \frac{1}{3} M \langle v_{\text{кв}} \rangle^2,$$

де V_m – молярний об'єм. Згідно з рівнянням Клапейрона-Менделєєва (1.4), $pV_m = RT$, тому

$$RT = \frac{1}{3} M \langle v_{\hat{e} \hat{a}} \rangle^2,$$

звідки формула для середньоквадратичної швидкості:

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle^2 = \frac{3RT}{M}. \quad (1.14)$$

Оскільки $M = m_0 N_A$, де m_0 – маса однієї молекули, а N_A – стала Авогадро, то з рівняння (1.14) виходить, що

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (1.15)$$

де $k = \frac{R}{N_A}$ – стала Больцмана.

У табл. 1.2 для порівняння наведені значення $\langle v_{\text{кв}} \rangle$ для деяких газів. До речі, швидкість звуку в повітрі – „лише” 340 м/с за нормальних умов.

Таблиця 1.2 – Середні квадратичні швидкості для різних газів

	O ₂	N ₂	H ₂
300 К	483м/с	517м/с	1930м/с
4,2 К	57,2м/с	61,2м/с	229м/с

Порівнюючи співвідношення (1.5) і (1.10), одержуємо

$$\langle \epsilon_0 \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (1.16)$$

тобто середня кінетична енергія поступального руху молекули ідеального газу пропорційна термодинамічній температурі і залежить тільки від неї.

Таким чином, формула (1.16) розкриває *молекулярно-кінетичне тлумачення температури*.

При гранично низьких температурах (близьких до 0 К) формула (1.16) несправедлива, оскільки в цій області температур висновки молекулярно-кінетичної теорії не придатні.

§ 1.4. Барометрична формула. Розподіл Больцмана

Відомо, що із збільшенням висоти атмосферний тиск зменшується.

Знайдемо, як саме. Для виведення барометричної формули – залежності тиску p від висоти h – припустимо, що поле тяжіння однорідне, температура постійна, маса всіх молекул газу однакова, а повітря – ідеальний газ.

Якщо атмосферний тиск на висоті h дорівнює p , то на висоті $h + dh$ він буде $p + dp$ (при $dh > 0$ $dp < 0$, оскільки тиск з висотою зменшується). Різниця тисків dp дорівнює тиску, з яким діятиме стовп газу заввишки dh :

$$dp = -\rho g dh.$$

Використаємо рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

і одержимо диференціальне рівняння:

$$dp = -\frac{Mg}{RT} p dh, \quad \text{або} \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh.$$

Тепер маємо взяти інтеграли від обох частин рівняння:

$$\int \frac{dp}{p} = \ln p + \text{const} = \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} \int dh = -\frac{Mg}{RT} h, \quad (1.17)$$

тобто константу, що з'явилася при взятті інтегралу ми забрали під знак логарифму як p_0 , фізичний зміст якого очевидний з наступної формули, в яку переходить (1.17):

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (1.18)$$

тобто на висоті $h = 0$ (звичайно це – рівень моря) тиск дорівнюватиме p_0 .

Враховуючи, що $p = nkT$ (див. попередній параграф), $M = m_0 N_A$ і $R = kN_A$, запишемо формулу (1.18) у вигляді

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}, \quad (1.19)$$

де $m_0 gh = \Pi$ – потенційна енергія молекули в полі тяжіння, n_0 – концентрація молекул в тому місці, для якого потенційна енергія прийнята

рівною нулю; n – концентрація молекул на висоті h . Таким чином, можемо записати (1.19) у такому вигляді:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (1.20)$$

Формулу (1.20) називають розподілом Больцмана для зовнішнього потенційного поля. Якщо частинки мають однакову масу і знаходяться в стані хаотичного теплового руху, то розподіл Больцмана (1.20) справедливий в будь-якому зовнішньому потенційному полі, а не тільки в полі сил тяжіння.

З формули (1.19) видно, що концентрація більш важких молекул з висотою має зменшуватися швидше, ніж концентрація легких. Взагалі така тенденція спостерігається, однак унаслідок постійного перемішування атмосферних шарів біля поверхні землі, на малих висотах вона порушується.

Повернемося до формул (1.18) і (1.19). Ми знаємо, що прискорення вільного падіння на малих висотах дійсно можна вважати постійним: при підйомі приблизно на 30 км воно змінюється лише на 1% (до речі, 99% маси атмосфери зосереджено нижче 30 км). Але температура при підйомі змінюється суттєво: на висоті 10-11 км у літаку повідомляють, що за бортом -50°C , тоді як внизу набагато тепліше (а це вже більше 15%). Отже, формули (1.18) і (1.19) правильні лише приблизно, однак відображають існуючу в природі закономірність.

Наша атмосфера складається на 78,1% з азоту і 21% з кислороду. Зовсім малі частки порівняно з основними газами складають аргон (0,9%), діоксид вуглецю (0,04 %), ще менший відсоток мають водень, неон, гелій, метан, криптон, тощо. Згідно з розподілом (1.19) з висотою процентний склад газів у атмосфері мав би суттєво змінюватися (через те, що маси молекул різні). Однак у атмосфері весь час відбувається рух, який не дає встановитися розподілу за формулою (1.19), і в нижніх шарах процентний склад залишається приблизно на одному рівні. Однак у верхніх слоях все-

таки переважають найлегші молекули – водню.

Розглянемо цікаве питання: як змінюється з висотою температура в атмосфері Землі? Спочатку вчені вважали, що температура з висотою зменшується до тих пір, поки не досягне абсолютного нуля. Але це не так. У найнижчому шарі, тропосфері (в середньому – 12 км), температура падає через падіння тиску з висотою. Саме в цьому шарі відбувається формування погоди. У результаті нагрівання поверхні Землі Сонцем формуються конвективні й турбулентні потоки, направлені вгору, які несуть водяну пару, що конденсується і утворює все розмаїття хмар.

Але згадайте, як іноді виглядають грозові хмари: у високої купчастої „гори” верхівка іноді ніби зрізана, бурхливі клуби переходять у „викид” пір’ястих хмар, що утворюють майже площину. На цій висоті падіння температури припиняється (цей шар називається тропопаузою), а потім, у стратосфері, температура починає підвищуватись. Саме це значно послаблює потоки, що рухають водяну пару вгору. Висота тропопаузи залежить від географічної широти. Так, на екваторі вона знаходиться на висоті приблизно 16 км, її температура складає близько -80°C . На полюсах тропопауза розташована нижче: приблизно на 8 км. Влітку її температура складає -40°C , взимку -60°C . Далі в стратосфері температура зростає, поки не досягне залежно від сезону і широти $-30^{\circ}\text{C} \dots +20^{\circ}\text{C}$ на висоті приблизно 48 км. Зростання температури обумовлено взаємодією ультрафіолетового випромінювання з озоновим шаром, що розтошований як раз у стратосфері. Слід додати, що у стратосфері порівняно з тропосферою різко зменшується кількість водяної пари, однак взимку у високих широтах в ній можуть формуватися хмари на висотах від 17 до 30 км.

Над стратосферою розташована мезосфера, в якій температура знову стрімко падає в середньому до -90°C . Мезосфера закінчується мезопаузою на висоті приблизно 85 км. У високих широтах температура мезопаузи змінюється від -120°C влітку до -50°C взимку. Влітку із зростанням температурних градієнтів у мезосфері над високими широтами, в тому

числі через досягнення максимальної температури стратоспаузи внаслідок максимального притоку сонячної радіації, формуються направлені вгору потоки, що призводять до виникнення тонких хмаринок, які називають сріблястими. Сріблясті хмари формуються у верхній мезосфері на висоті приблизно 80 км над поверхнею Землі.

У верхньому шарі атмосфери – іоносфері – температура знов починає зростати, залежно від сонячної активності, до 500-1000 К.

§ 1.5 Розподіл Максвелла (розподіл молекул ідеального газу за швидкостями)

Запровадимо важливе поняття: *функція розподілу молекул за швидкостями* $f(v)$. Ця величина визначає відносне число молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$, тобто

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv,$$

де N – число усіх молекул.

Молекули в газі, здійснюючи хаотичний рух, весь час стикаються між собою. Якщо газ знаходиться у стані термодинамічної рівноваги ($T = \text{const}$), то встановлюється деякий стаціонарний, не змінний з часом розподіл молекул за швидкостями, який підкоряється цілком певному статистичному закону. Цей закон був теоретично виведений Максвеллом на основі теорії імовірностей.

Максвелл при виведенні розподілу молекул за швидкостями виходив з наступного:

1. Газ складається з великого числа N однакових молекул.
2. Температура газу постійна.
3. Молекули газу здійснюють тепловий хаотичний рух.
4. Внаслідок хаотичного руху молекул всі напрями руху рівноімовірні, тобто в будь-якому напрямі в середньому рухається

однакове число молекул.

5. На газ не діють силові поля.

Ми скористаємося формулою (1.20) – для газу в гравітаційному полі Землі. З механіки ми знаємо про перетворення механічної енергії: кінетичної в потенціальну і навпаки. Отже, молекули, що мають найбільшу вертикальну складову швидкості, можуть піднятися на найбільшу висоту. Таким чином, враховуючи зміну концентрації з висотою (1.20), логічно припустити, що розподіл за потенціальними енергіями такий самий, як і за кінетичними. Через постійні зіткнення між молекулами, які весь час змінюють напрямок їх руху, немає сенсу виділяти лише вертикальну компоненту швидкості. З цього випливає вид функції розподілу:

$$\frac{dN(v)}{N} = A e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = 4\pi A v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv, \quad (1.21)$$

де A – нормувальна константа, яка визначається з умови, що інтеграл за всіма швидкостями від правої частини рівняння має дорівнювати одиниці. Наше виведення не строге, однак результат співпадає з результатом Максвелла.

Визначимо коефіцієнт A . Доведеться провести інтегрування по частинах і скористатися таблицею визначених інтегралів:

$$\begin{aligned} \int \frac{dN(v)}{N} &= 1 = \int_0^\infty 4\pi A v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv = 4\pi A \frac{kT}{m_0} \left(-v e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv \right) = \\ &= 4\pi A \frac{kT}{m_0} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m_0}}, \end{aligned}$$

звідки

$$A = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Графік функції (1.21) наведений на рис. 1.4. Функція $f(v)$, починаюється в нулі, досягає максимуму, а потім асимптотично прямує до нуля. Відносне число молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$, знаходиться як площа відокремленої смужки.

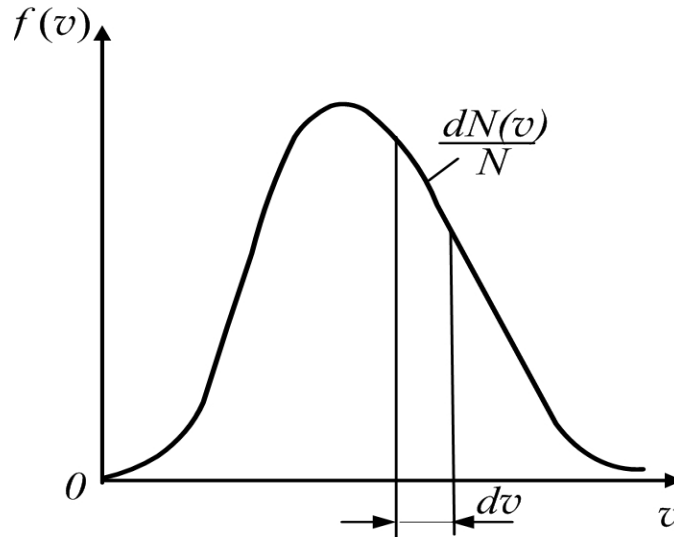


Рис. 1.4

Остаточно розподіл молекул за швидкостями з урахуванням коефіцієнта A :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}. \quad (1.22)$$

звідки випливає, що конкретний вид функції залежить від роду газу (від маси молекул) і від температури.

Для прикладу на рис. 1.5 наведена функція розподілу молекул кисню при двох різних температурах. Як виходить з рисунка, з підвищенням температури максимум функції розподілу молекул за швидкостями зміщується у бік великих швидкостей, тобто при нагріванні газу частка молекул з великими швидкостями збільшується.

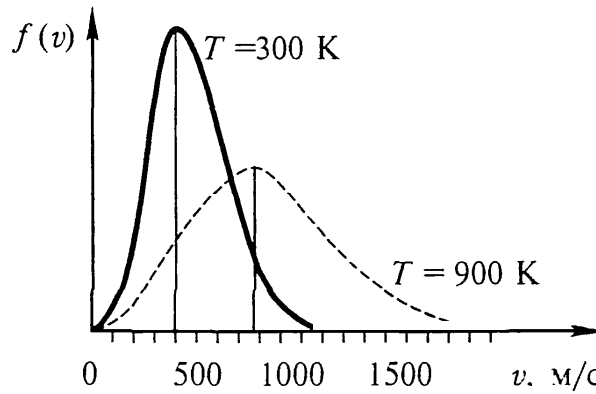


Рис. 1.5

Оскільки площа, обмежена кривою $f(v)$, залишається постійною (вона нормується на одиницю), то з підвищенням температури крива розподілу розтягується і знижується.

Швидкість, при якій функція розподілу молекул ідеального газу за швидкостями максимальна, називають *найбільш вірогідною швидкістю*. Значення найбільш вірогідної швидкості можна знайти, продиференціювавши вираз (1.22) (постійні множники опускаємо) за аргументом v , прирівнявши результат нулю:

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \right) = 2v \left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} = 0.$$

Значення $v=0$ і $v=\infty$ відповідають мінімумам виразу (1.22), а значення v , при якому вираз в дужках стає рівним нулю, відповідає максимуму виразу (1.22). Це і є шукана найбільш вірогідна швидкість v_B :

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}, \quad (1.23)$$

звідки випливає, що з підвищенням температури v_B стає більшою.

При розгляді ідеальних газів вводять ще *середню арифметичну швидкість молекули* $\langle v \rangle$, визначають її за формулою

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv. \quad (1.24)$$

Підставляючи в (1.24) функцію (1.22), одержимо після інтегрування:

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv = 2 \left(\frac{2kT}{\pi m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \frac{m_0 v^2}{2kT} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} d \frac{m_0 v^2}{2kT} = \\ &= 2 \left(\frac{2kT}{\pi m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = 2 \left(\frac{2kT}{\pi m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-x e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} dx \right) = \\ &= -2 \left(\frac{2kT}{\pi m_0} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-x} \Big|_0^{\infty} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}.\end{aligned}$$

Таким чином, швидкості, що характеризують стан газу:

- найбільш вірогідна

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}};$$

- середня

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (1.25)$$

- середня квадратична

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

§ 1.6 Розподіл молекул ідеального газу за кінетичними енергіями

З функції розподілу молекул за швидкостями (1.22) можемо знайти функцію розподілу $f(\varepsilon)$ молекул ідеального газу за кінетичною енергією поступального руху, що визначає відносне число молекул, кінетична енергія яких лежить в інтервалі від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, тобто

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N} = f(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Оскільки

$$v^2 = \frac{2\varepsilon}{m_0}; \quad v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_0}}; \quad dv = \frac{1}{\sqrt{2m_0\varepsilon}} d\varepsilon,$$

перепишемо (1.21) у вигляді:

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N} = f(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} (kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$

Таким чином, функція розподілу молекул за енергіями теплового руху

$$f(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} (kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (1.26)$$

Середня кінетична енергія $\langle \varepsilon \rangle$ молекули ідеального газу

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = 3 \frac{(kT)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \\ &= 3 \frac{kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} = 3 \frac{kT}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{3}{2} kT \end{aligned}$$

(двічі провели інтегрування по частинах, поки не прийшли до табличного інтегралу). Отже, отримали результат, що співпадає з (1.16), як і має бути:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

§ 1.7 Експериментальне обґрунтування молекулярно-кінетичної теорії

Розглянемо деякі явища і досліди, що підтверджують основні положення і висновки молекулярно-кінетичної теорії.

1. **Броунівський рух.** Шотландський ботанік Броун (XVII століття), спостерігаючи в мікроскоп рух квіткового пилку, зваженого у воді, виявив, що частинки квіткового пилку безперервно рухаються безладним чином. Згодом виявилось, що подібний складний зигзагоподібний рух (рис. 1.6) характерний для будь-яких частинок малих розмірів (~ 1 мкм), зважених в газі або рідині. Цей рух називають *броунівським*.

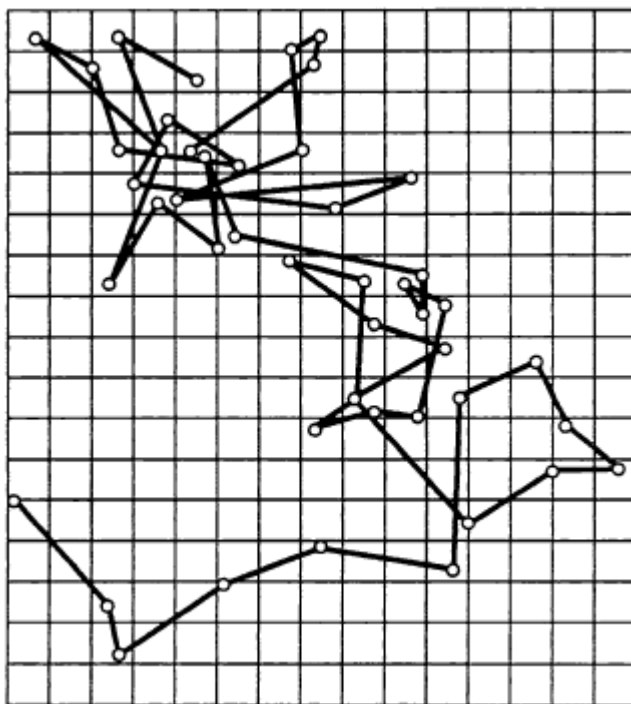


Рис. 1.6

Броунівський рух, як виявилось, триває необмежено довго, його інтенсивність не залежить від природи, але залежить від розмірів зважених частинок. Інтенсивність броунівського руху підвищується із зростанням температури середовища, із зменшенням в'язкості рідини і розмірів частинок.

Причина броунівського руху довго залишалася неясною. Тільки через 80 років після відкриття цього явища йому було дано пояснення: броунівський рух зважених частинок викликається ударами молекул середовища, в якому вони зважені.

Оскільки молекули рухаються хаотично, то броунівські частинки одержують поштовхи з різних сторін, тому і здійснюють рух такої химерної форми. Таким чином, броунівський рух є незаперечним

підтвердженням уявлень молекулярно-кінетичної теорії про хаотичний (тепловий) рух атомів і молекул.

2. **Експеримент Штерна** – один з перших експериментів (1920 р.) з визначення швидкостей молекул і розподілу молекул за швидкостями.

Схема установки Штерна наведена на рис. 1.7. Уздовж осі внутрішнього циліндра з щілиною натягнутий платиновий дріт, покритий шаром срібла і що нагрівається струмом при відкачаному повітрі. При нагріванні срібло випаровується. Атоми срібла, вилітаючи через щілину, потрапляють на внутрішню поверхню другого циліндра, даючи зображення щілини O . Якщо прилад привести в обертання навколо осі циліндрів, то атоми срібла осядуть не проти щілини, а змістяться від точки O на деяку відстань s . Зображення щілини виходить розмитим. Досліджуючи товщину нашарування срібла, можна оцінити розподіл молекул за швидкостями. Як ми вже знаємо, він відповідає максвелловському розподілу.

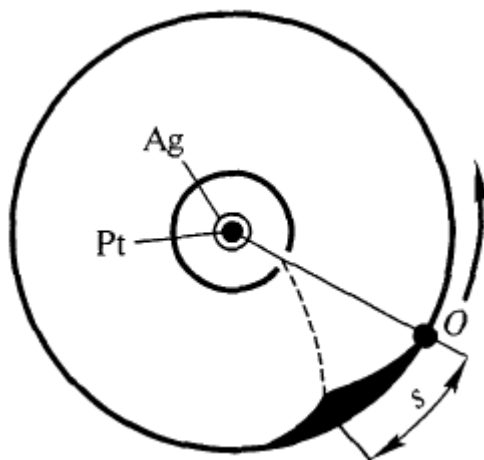


Рис. 1.7.

Знаючи радіуси циліндрів, кутову швидкість обертання, а також вимірюючи s , можна обчислити швидкість руху атомів срібла при даній температурі дроту. Результати досліду показали, що середня швидкість атомів срібла близька до тієї, що виходить з максвелловського розподілу молекул за швидкостями.

3. **Дослід Ламмерта.** У вакуумі молекулярний пучок, сформований

джерелом, проходячи через щілину, потрапляє у приймач (рис. 1.8). Між джерелом і приймачем поміщають два диски з прорізами, закріплені на одній осі. При нерухомих дисках молекули досягають приймача, проходячи крізь прорізи в обох дисках.

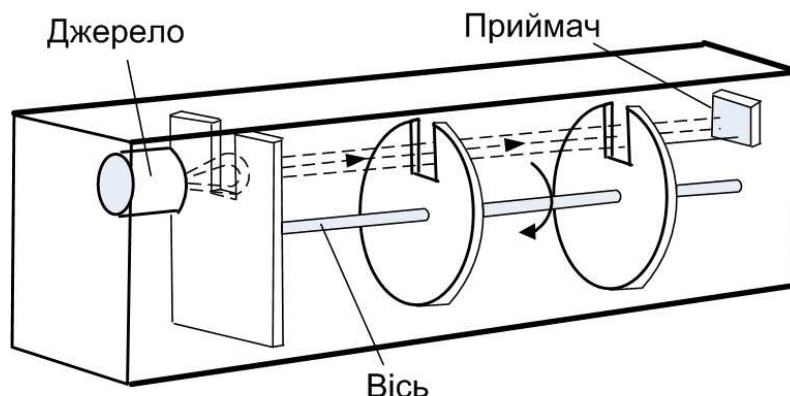


Рис. 1.8

Якщо вісь привести в обертання, то приймача досягнуть тільки ті молекули, що, по-перше, пройшли проріз в першому диску, і, по-друге, витрачають для пробігу між дисками час, рівний або кратний часу обертання диска. Інші молекули затримуються.

Змінюючи кутову швидкість обертання дисків і вимірюючи число молекул, що потрапляють у приймач, можна виявити закон розподілу молекул за швидкостями. Цей дослід ще точніше підтвердив максвелловський розподіл молекул за швидкостями.

4. Експериментальне визначення постійної Авогадро. Французький учений Перрен у 1906 р., досліджуючи розподіл за висотою посудини найдрібніших частинок емульсії смоли гуммігуту у воді, експериментально встановив значення постійної Авогадро. Як виявилось, ці частинки здійснюють інтенсивний броунівський рух. Досліджуючи під мікроскопом броунівський рух, Перрен виявив, що броунівські частинки розподіляються за висотою подібно до молекул газу в полі тяжіння. Застосувавши до них больцманівський розподіл, можна записати:

$$n = n_0 e^{-\frac{(m-m_1)gh}{kT}},$$

де m – маса частинки; m_1 – маса витиснутої нею рідини;

$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, $m_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1$, r – радіус частинки, ρ – густина речовини частинки, ρ_1 – густина рідини.

Якщо n_1 і n_2 – концентрації частинок на рівнях h_1 і h_2 , то після логарифмування розподілу Больцмана і відповідних підстановок одержуємо вираз для N_A :

$$N_A = \frac{3RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{4\pi r^3 (\rho - \rho_1) g (h_1 - h_2)}.$$

Значення N_A відповідає значенням, одержаним з інших дослідів, що підтверджує застосовність до броунівських частинок розподілу Больцмана.

Розділ 2

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

§ 2.1 Термодинамічний метод

Як було сказано раніше (див. попередню розділ), термодинаміка разом з молекулярною фізикою вивчає *макроскопічні процеси* в тілах, обумовлені величезною кількістю атомів і молекул, що в них містяться.

Термодинаміка – розділ фізики, в якому вивчаються загальні властивості макроскопічних систем, що знаходяться у стані термодинамічної рівноваги, і процеси переходу між цими станами. Термодинаміка, вивчаючи властивості макроскопічних тіл, не вдається в їх мікроскопічну природу, як молекулярна фізика.

Основа термодинаміки – термодинамічний метод дослідження – метод дослідження систем з великого числа частинок, що оперує *на основі законів перетворення енергії величинами, які характеризують систему в цілому* (наприклад, тиск, об'єм, температура), *не розглядаючи мікроструктуру і мікропроцеси, що існують в системі*.

Термодинаміка базується на двох законах – фундаментальних закономірностях, встановлених багатовіковим досвідом, а також теоремі Нернста (або третьому законі термодинаміки). Перший закон є застосуванням закону збереження енергії до процесів, що вивчаються термодинамікою, другий – характеризує напрям протікання цих процесів. Третій закон показує неможливість протікання процесів, що приводять до досягнення термодинамічного нуля температури.

Термодинамічний і статистичний методи дослідження є якісно різними, але в той же час взаимодоповнюють один одного. У термодинаміці розглядають термодинамічну систему – сукупність макроскопічних тіл, що взаємодіють і обмінюються енергією як між собою, так і з іншими тілами (зовнішнім середовищем). Основа термодинамічного методу – визначення *стану термодинамічної системи*.

Стан системи задається *термодинамічними параметрами* (*параметрами стану*) – сукупністю фізичних величин, що характеризують властивості термодинамічної системи. Звичайно як параметри стану вибирають температуру, тиск і об'єм.

Питомий об'єм – це об'єм одиниці маси. Якщо тіло однорідне, тобто його густина $\rho = \text{const}$, то питомий об'єм $V = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$.

Параметри стану системи можуть змінюватися. Будь-яку зміну в термодинамічній системі, пов'язану із зміною хоч би одного з її термодинамічних параметрів, називають *термодинамічним процесом*. Макроскопічна система знаходиться в термодинамічній рівновазі, якщо її стан з часом не змінюється (передбачається, що зовнішні умови даної системи при цьому постійні).

У разі будь-якого термодинамічного процесу система переходить з одного стану в інший, при цьому рівноважність системи порушується. Якщо, наприклад, газ, що знаходиться під поршнем, стискати, то тиск газу поблизу поршня підвищиться, і термодинамічну рівновагу буде порушено. Це порушення тим більше, чим швидше рухається поршень. Проте при нескінченно повільному стисненні стан газу залишатиметься практично постійним, тобто процес стиснення можна вважати таким, що складається з сукупності послідовних рівноважних станів.

§ 2.2. Закон про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи молекул

Число ступенів свободи (i) – число незалежних змінних, що повністю визначають положення тіла (системи) у просторі. Так, число ступенів свободи матеріальної точки, що вільно рухається у просторі, дорівнює трьом (координати x , y і z), по площині – двом (координати x і y).

У класичній механіці молекулу одноатомного газу розглядають як

матеріальну точку, якій приписують три ступені свободи поступального руху (табл. 2.1). При цьому енергію обертального руху можна не враховувати. Молекулу двоатомного газу в першому наближенні розглядають як сукупність двох жорстко зв'язаних матеріальних точок, тобто деформації молекул не враховують. Така система окрім трьох ступенів свободи поступального руху має ще два ступені свободи обертального руху. Обертання навколо третьої осі (осі, що проходить через обидва атоми) також можна не враховувати через точковість атомів. Таким чином, двоатомний газ має п'ять ступенів свободи.

Таблиця 2.1 – Ступені свободи молекул

Модель молекули		Газ		
		одноатомний	двоатомний	трьохатомний
				
Число ступенів свободи	поступальних	3	3	3
	обертальних	–	2	3
	всього	3	5	6

Триатомні й багатоатомні молекули мають шість ступенів свободи: три поступальні й три обертальні. Звичайно, жорсткого зв'язку між атомами не існує. Тому для реальних молекул необхідно враховувати також ступені свободи коливального руху.

Незалежно від загального числа ступенів свободи молекул три з них завжди поступальні. Жодна з координат не має переваги перед іншими, тому на кожний ступінь свободи доводиться в середньому однакова енергія, рівна $1/3$ значення $\langle \mathcal{E} \rangle$ в (1.16):

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT. \quad (2.1)$$

У класичній статистичній фізиці виводиться закон Больцмана про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи молекул: для статистичної системи, що знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, на кожний поступальний і обертальний ступінь свободи припадає в середньому кінетична енергія, рівна $\frac{1}{2} kT$, а на кожний коливальний ступінь свободи – в середньому вдвічі більша енергія.

Коливальний ступінь «має» вдвічі більшу енергію тому, що на нього припадає не тільки кінетична енергія (як у випадку поступальної і обертального руху), але й потенційна, причому середні значення кінетичної і потенційної енергій однакові. Таким чином, згідно із законом про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи, середня енергія молекули

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (2.2)$$

де i – сума числа поступальних, обертальних і подвоєного числа коливальних ступенів свободи молекули:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{оберт}} + 2i_{\text{колив}}. \quad (2.3)$$

У класичній теорії розглядають молекули з жорстким зв'язком між атомами; для них відсутні коливальні ступені свободи.

Слід зазначити, що закон Больцмана є наближенням (одержаний на основі класичних уявлень про характер руху молекул), і переглянутий в квантовій статистиці.

§ 2.3 Внутрішня енергія термодинамічної системи і ідеального газу

У будь-якому тілі молекули рухаються, і, отже, мають кінетичну

енергію, природньо, різну для різних молекул. Молекули також через їх хаотичний рух і безперервні зіткнення між собою обмінюються кінетичною енергією. Крім того, кінетична енергія молекул може переходити в потенційну енергію їх взаємодії. Кінетичну і потенційну енергію мають і атоми, що входять до складу молекул, а також електрони і ядра атомів. У будь-якій системі відбувається обмін енергіями між її складовими частинами, проте якщо *відсутня зовнішня дія на систему*, то сума розглянутих вище енергій залишається постійною, і її називають внутрішньою енергією (це поняття введено в 1851 р. У. Томсоном – лордом Кельвіном).

Внутрішня енергія термодинамічної системи U – енергія хаотичного (теплого) руху мікрочастинок системи (молекул, атомів, електронів, ядер, тощо) і енергія взаємодії цих частинок. З цього визначення виходить, що до внутрішньої енергії не відноситься кінетична енергія, пов'язана з рухом центру мас системи, тобто з рухом системи як цілого, і потенційна енергія системи в зовнішніх полях. Як випливає з визначення, вся решта видів кінетичної і потенційної енергій частинок системи (відповідно і енергії частинок, що входять у складні частинки) відноситься до внутрішньої енергії.

Внутрішня енергія є *функцією* термодинамічного стану системи. Це означає, що в кожному стані система має певну внутрішню енергію, значення якої не залежить від передісторії даного стану (не залежить від того, як система опинилася в даному стані). Отже під час переходу системи з одного стану в інший зміна внутрішньої енергії визначається тільки різницею значень внутрішніх енергій цих станів і не залежить від шляху, по якому здійснювався цей перехід.

Як і потенційна енергія в механіці, внутрішня енергія визначається не однозначно, а з точністю до довільної *аддитивної постійної*. Подібна неоднозначність не відображається на висновках, оскільки в термодинаміці інтерес становить не абсолютне значення внутрішньої енергії

термодинамічної системи, а його зміна при зміні стану системи.

Розглянемо як термодинамічну систему ідеальний газ. У цьому разі (див. розділ 1) між молекулами відсутні сили взаємодії, тобто потенційна енергія взаємодії молекул рівна нулю. Тому внутрішня енергія ідеального газу визначається тільки кінетичною енергією хаотичного теплового руху його молекул. Тоді внутрішня енергія 1 моль ідеального газу дорівнює сумі кінетичних енергій N_A молекул, враховуючи формулу (2.2):

$$U_m = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T .$$

Внутрішня енергія для довільної маси m газу

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R T = \nu \frac{i}{2} R T .$$

§ 2.4 Робота газу при зміні його об'єму. Рівноважні процеси

Розглянемо газ, що знаходиться в циліндричній посудині з рухомим невагомим поршнем площею S (рис. 2.1), і обчислимо роботу, що здійснюється газом при його розширенні. Якщо газ поволі розширюється, перемістивши при цьому поршень на нескінченно малу відстань dl , то можна вважати, що протягом процесу тиск постійний. Газ діє на поршень з силою $F = pS$, де p – тиск газу. Робота, що здійснюється газом при його розширенні

$$\delta A = F dl = p S dl = p dV ,$$

де $S dl = dV$ – нескінченно мале збільшення об'єму. Таким чином

$$\delta A = p dV \tag{2.4}$$

(про символ δA див. § 2.6).

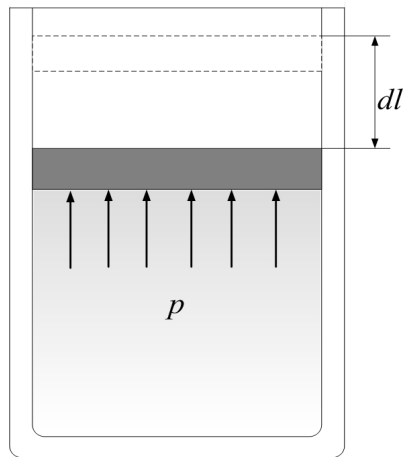


Рис. 2.1

Якщо газ стискається, то об'єм зменшується, тобто в даному випадку $dV < 0$. У цьому випадку робота, що здійснюється газом по переміщенню поршня, негативна, що рівнозначно тому, що позитивна робота здійснюється над газом, а не самим газом. Таким чином, робота δA , що здійснюється газом над зовнішніми тілами, і робота $\delta A'$, здійснювана зовнішніми тілами над газом, відрізняються знаком:

$$\delta A = -\delta A'$$

Роботу, що здійснюється газом при кінцевій зміні об'єму від V_1 до V_2 , знайдемо інтегруванням формули (2.4):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (2.5)$$

Результат інтегрування визначається характером залежності між тиском і об'ємом газу. Знайдена формула (2.5) для роботи справедлива за будь-яких змін об'єму твердих, рідких тіл і газів.

Роботу при тому або іншому процесі можна зобразити графічно за допомогою кривої в координатах p, V . Нехай зміні тиску газу при його розширенні відповідає крива на рис. 2.2. При збільшенні об'єму на dV здійснювана газом робота дорівнює $p dV$, тобто визначається площею смужки з основою dV (на рисунку заштрихована). Тому повна робота, що здійснюється газом при розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 , визначається

площею, обмеженою віссю абсцис, кривою $p = f(V)$ і прямими $V=V_1$ і $V=V_2$.

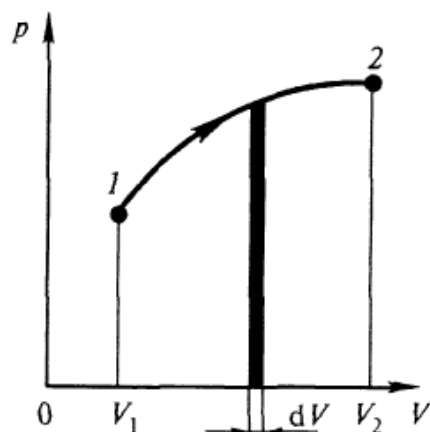


Рис. 2.2

Графічно можна зображувати тільки рівноважні процеси – процеси, що складаються з послідовності рівноважних станів. Вони протікають так, що зміна термодинамічних параметрів за кінцевий проміжок часу нескінченно мала.

Всі реальні процеси нерівноважні (вони протікають з кінцевою швидкістю), але в ряді випадків нерівноважністю реальних процесів можна знехтувати (чим повільніше процес протікає, тим він ближче до рівноважного). Надалі розглядатимемо тільки рівноважні процеси.

§ 2.5 Робота і теплота

Змінюватися внутрішня енергія термодинамічної системи може тільки в результаті взаємодії системи з іншими тілами (зовнішнім середовищем). Один із способів зміни внутрішньої енергії – *здійснення механічної роботи над системою*. Наприклад, всуваючи поршень в циліндр з газом, газ стискаємо (здійснюємо роботу), в результаті температура газу підвищується і змінюється (збільшується) внутрішня енергія газу. Енергію, передавану при цьому термодинамічній системі зовнішніми тілами, називають *роботою, що здійснюється над системою*.

Розглянемо докладніше на прикладі циліндра з поршнем, як молекулам газу передається енергія. Якщо молекула стикається з

нерухомим поршнем, її швидкість за модулем не змінюється, змінюється на протилежну за напрямком лише складова швидкості, направлена вздовж осі циліндру. У разі рухомого поршня ця складова швидкості збільшується чи зменшується залежно від того, куди рухається поршень: назустріч молекулі чи від неї.

Інший спосіб зміни внутрішньої енергії – теплообмін. *Теплообмін* – необоротний процес передачі енергії від більш нагрітих тіл (або ділянок тіла) до менш нагрітих *без здійснення роботи*. Якщо декілька тіл з різними температурами привести до контакту, то між ними здійснюється теплообмін (за рахунок обміну енергіями молекул), в результаті якого відбувається вирівнювання температур.

Теплообмін здійснюється шляхом *теплопровідності, конвекції* і температурним *випромінюванням* (поглинанням).

Теплопровідність – передача енергії від більш нагрітих частин тіла до менш нагрітих, що приводить до вирівнювання температур. У процесі теплопровідності енергія атомів і молекул більш нагрітих ділянок речовини передається сусіднім, холоднішим. З часом, унаслідок зіткнення молекул, відбувається вирівнювання їх середніх кінетичних енергій, а значить і температури (приклад – нагрівання ложки у стакані з гарячим чаєм).

Конвекція – обмін енергією між рухомими нерівномірно нагрітими частинами газів або рідин. Так, шари газу, стикаючись з тілами вищої температури, нагріваючись, піднімаються вгору, а на їх місце поступають холодніші шари газу – виникає конвективна течія (приклад – обігрів квартир за допомогою батарей).

Температурне випромінювання (поглинання) – передача енергії без безпосереднього контакту тіл, що обмінюються енергією. Полягає у випусканні (поглинанні) тілами електромагнітних хвиль. Відбувається в газах і вакуумі. Температурне випромінювання – універсальний вид теплообміну, що спостерігається завжди за наявності різниці температур

між будь-якими тілами і усередині кожного тіла (приклад – теплообмін між Сонцем і Землею).

Енергію, передану термодинамічній системі зовнішніми тілами шляхом теплообміну, називають *теплотою* (кількістю *теплоти*), одержуваною системою від зовнішнього середовища.

Таким чином, можна говорити про дві форми передачі енергії від одних тіл до інших: роботу і теплоту.

§ 2.6. Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки є законом збереження і перетворення енергії у термодинамічних процесах. Він встановлений в результаті дослідів і спостережень упродовж багатьох віків і підтверджується всіма ними без винятку.

Розглянемо термодинамічну систему, для якої механічна енергія постійна, а змінюється тільки її внутрішня енергія. У попередньому параграфі ми бачили, що внутрішню енергію термодинамічної системи можна змінити, здійснивши над системою роботу або за допомогою теплообміну. У загальному випадку зміна внутрішньої енергії може відбуватися одночасно при дії обох названих чинників.

Припустимо, що термодинамічна система (газ, поміщений в циліндр під поршнем), мала внутрішню енергією U_1 , одержала певну кількість теплоти Q і, переходячи в новий стан, що характеризується внутрішньою енергією U_2 , здійснила роботу A над зовнішнім середовищем, тобто проти зовнішніх сил. Кількість теплоти позитивна, коли вона підводиться до системи, а робота позитивна, коли система здійснює її проти зовнішніх сил. *Відповідно до закону збереження енергії* при будь-якому способі переходу системи з першого стану в другий (див. п. 4) зміна внутрішньої енергії $\Delta U = U_2 - U_1$ буде однаковою і рівною різниці між кількістю теплоти Q , одержаною системою, і роботою A , здійсненою системою проти

зовнішніх сил:

$$\Delta U = Q - A$$

або

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.6)$$

Рівняння (2.6) виражає *перший закон термодинаміки*: теплота, що передається системі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії і на здійснення нею роботи проти зовнішніх сил.

У разі елементарного процесу перший закон термодинаміки можна записати у вигляді

$$dQ = dU + dA.$$

Однак коректнішою буде форма

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

де dU – нескінченно мала зміна внутрішньої енергії системи; δA – елементарна робота; δQ – нескінченно мала кількість теплоти. Відмінності в записі dU , δA і δQ пояснюються такими міркуваннями. Внутрішня енергія – однозначна функція стану, тому якщо система повертається в початковий стан, зміна внутрішньої енергії незалежно від шляху переходу дорівнює нулю, тобто умова, що інтеграл по замкненому контуру

$$\oint dU = 0,$$

є умовою того, що dU – повний диференціал.

З іншого боку, з рис. 2.2 випливає, що здійснена газом робота залежить від шляху переходу з одного стану в інший (площа, що охоплюється різними кривими, буде різною), тому δA повним диференціалом не є. Таким чином, символами δA і δQ записуються тільки нескінченно малі величини, а не диференціали функцій.

З формули (2.5) виходить, що в СІ кількість теплоти виражається в тих же одиницях, що робота і енергія, тобто в джоулях (Дж).

Якщо система повертається в первинний стан, то зміна її внутрішньої енергії $\Delta U = 0$. Тоді згідно з першим законом термодинаміки

$$A = Q,$$

тобто *вічний двигун першого роду* (періодично діючий двигун, який здійснював би більшу роботу, ніж передана йому ззовні енергія) неможливий (одне з формулювань першого закону термодинаміки).

Перший закон термодинаміки можна записати також у вигляді

$$\Delta U = A' + Q, \quad (2.7)$$

тобто зміна внутрішньої енергії системи під час переходу її з одного стану в інший дорівнює сумі здійсненої над системою роботи A' і одержаної системою теплоти Q . У формулах (2.6) і (2.7) $A' = -A$.

§ 2.7. Теплоємності. Рівняння Майєра

Теплоємністю називають величину, що визначається кількістю теплоти, необхідної для нагрівання тіла на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

де δQ – кількість теплоти, надання якої підвищує температуру тіла на dT . Одиниця теплоємності в СІ – *джоуль на кельвін* (Дж/К).

Вводять також теплоємність одиниці маси речовини (*питома теплоємність*, c , одиниця вимірювання в СІ – Дж/кг·К) і 1 моль речовини (*молярна теплоємність*, C_m , одиниця вимірювання в СІ – Дж/моль·К).

Питома теплоємність c пов'язана з молярною C_m співвідношенням

$$C_m = cM,$$

де M – молярна маса речовини.

Молярна теплоємність залежить від умов, при яких тілу передається теплота і змінюється його температура, і не залежить від речовини. Найбільший інтерес представляють теплоємності при *постійному об'ємі* й *постійному тиску*, якщо у процесі нагрівання речовини його об'єм або тиск підтримується постійним.

Згідно з першим законом термодинаміки (2.6) $\delta Q = dU + \delta A$, на 1 моль газу з урахуванням (2.4):

$$C_m dT = dU_m + p dV.$$

Якщо газ нагрівається при постійному об'ємі, то робота зовнішніх сил дорівнює нулю і передана газу ззовні теплота йде тільки на збільшення його внутрішньої енергії:

$$C_m dT = dU_m,$$

тобто молярна теплоємність газу при постійному об'ємі C_v дорівнює зміні внутрішньої енергії 1 моля газу при підвищенні його температури на 1 К. Згідно з формулою (2.3),

$$C_V = \frac{i}{2} R,$$

де i – число ступенів свободи молекул газу.

Якщо газ нагрівається при постійному тиску, то вираз (2.6) можна записати у вигляді

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{p dV_m}{dT}. \quad (2.9)$$

$\frac{dU_m}{dT}$ не залежить від виду процесу (внутрішня енергія ідеального газу не залежить ні від p , ні від V , а визначається лише температурою T) і завжди для одного моля дорівнює C_v . З рівняння Менделєєва-Клапейрона при $p = \text{const}$ одержимо $pV_m = RT$. Тоді (2.9) запишемо у вигляді

$$C_p = C_v + R. \quad (2.10)$$

Вираз (2.10) називають *рівнянням Майєра*. Воно справедливе тільки для ідеального газу.

З рівняння Майєра виходить, що $C_p > C_v$. Це пояснюється тим, що при ізобарному нагріванні газу до нього має бути підведена більша кількість теплоти, ніж для такого ж ізохорного нагрівання, оскільки постійність тиску забезпечується збільшенням об'єму і потрібна додаткова

кількість теплоти на здійснення роботи розширення газу.

Молярна теплоємність при постійному тиску

$$C_p = \frac{i+2}{2} R.$$

При розгляді термодинамічних процесів важливо знати характерне для кожного газу відношення C_p до C_v :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}.$$

У табл. 2.2 наведені значення числа i , C_v , C_p і γ при кімнатній температурі для різних газів.

Таблиця 2.2 – Молярні теплоємності газів

Газ	i	C_v	C_p	γ
Одноатомний	3	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	1,67
Двоатомний	5	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	1,4
Багатоатомний	6	3R	4R	1,33

Зі сказаного вище виходить, що молярні теплоємності визначаються лише числом ступенів свободи і не залежать від температури. Це твердження молекулярно-кінетичної теорії справедливе в досить широкому інтервалі температур тільки для одноатомних газів. Вже в двоатомних газів число ступенів свободи, що впливають на теплоємність, залежить від температури. Молекула двоатомного газу має три поступальних, два обертальних і один коливальний ступінь свободи.

Згідно із законом про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи, для молекули двоатомного газу C_v дорівнює або $\frac{5}{2} R$, або $\frac{7}{2} R$ (формула (2.3) – коливальний ступінь свободи збільшує i на 2!) і не залежить від температури. На рис. 2.3 наведена експериментальна залежність C_v 1 моля молекулярного водню від температури. Виявляється,

C_V залежить від температури: при низькій температурі (до 50 K)

$$C_V = \frac{3}{2}R, \text{ при кімнатній } - C_V = \frac{5}{2}R, \text{ а при дуже високій } - C_V = \frac{7}{2}R.$$

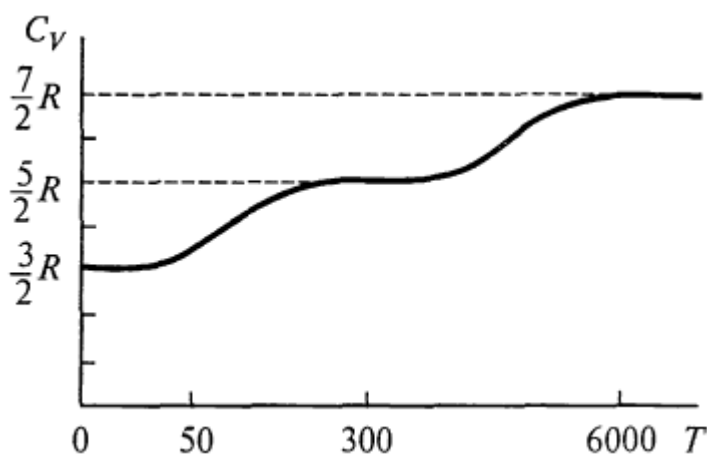


Рис. 2.3

Таку залежність можна пояснити, припускаючи, що при низьких температурах спостерігається тільки поступальна хода молекул, при кімнатних – додається їх обертання, а при високих – до цих двох видів руху додаються ще коливання молекул. Монотонний характер кривої на рис. 2.3 свідчить про те, що до обертального і коливального руху молекули водню залучаються поступово.

При обчисленні теплоємності треба враховувати квантування енергії обертання і коливань молекул (можливі не будь-які обертальні й коливальні енергії, а лише певний дискретний ряд значень). Якщо енергія теплового руху недостатня, наприклад, для збудження коливань, то ці коливання не дають свого внеску в теплоємність (відповідний ступінь свободи «заморожується» – до нього не придатний закон рівнорозподілення енергії). Цим пояснюється, що теплоємність 1 моля двоатомного газу – водню – при кімнатній температурі дорівнює $\frac{5}{2}R$, а не

$\frac{7}{2}R$. Аналогічно можна пояснити зменшення теплоємності при низькій температурі («заморожуються» обертальні ступені свободи) і збільшення при високій («збуджуються» коливальні ступені свободи).

§ 2.8 Застосування першого закону термодинаміки до ізопроеесів в ідеальних газах

Застосуємо перший закон термодинаміки до ізопроеесів – рівноважних процесів, при яких один з основних параметрів постійний. У попередньому розділі вже розглядалися ізотермічний, ізобарний і ізохорний процеси. Всі перераховані процеси відносяться до ізопроеесів.

1. **Ізохорний процес** ($V = \text{const}$). Ізохора в координатах p , V являє собою пряму, паралельну осі ординат (на рис. 2.4 зображене ізохорне нагрівання ідеального газу).

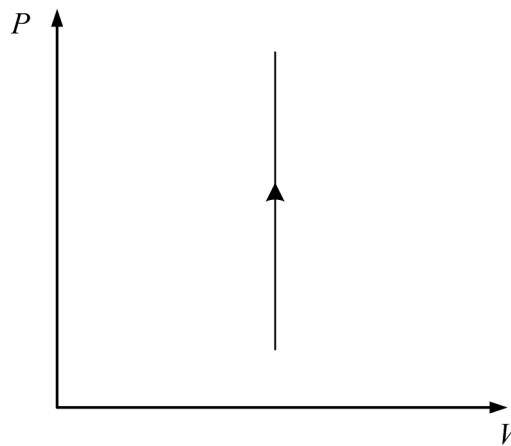


Рис. 2.4

З першого закону термодинаміки $\delta Q = dU + \delta A$ у разі ізохорного процесу вся теплота, що надається газу, йде на збільшення його внутрішньої енергії:

$$\delta Q = dU,$$

оскільки при $V = \text{const}$ газ не здійснює роботи над зовнішніми тілами

$$\delta A = p dV = 0.$$

Згідно з формулами попереднього пункту,

$$dU_m = C_v dT.$$

Тоді для довільної маси газу одержимо

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} C_v dT.$$

2. Ізобарний процес ($p = \text{const}$). Ізобара в координатах p , V зображується прямою, паралельною осі V . На рис. 2.5 представлено ізобарне розширення ідеального газу.

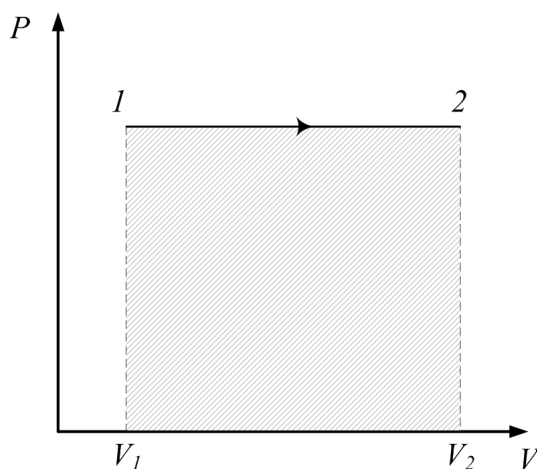


Рис. 2.5

При ізобарному процесі робота газу при збільшенні об'єму від V_1 до V_2 дорівнює

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (2.11)$$

і визначається площею зафарбованого прямокутника (рис. 2.5).

Записуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва (1.4) для станів (1) і (2)

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1, \quad pV_2 = \frac{m}{M} RT_2,$$

виразу для роботи ізобарного розширення можна надати вигляду

$$A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1).$$

Якщо у цьому виразі

$$T_2 - T_1 = 1 \text{ K},$$

то для 1 моля газу $R = A$, тобто універсальна газова стала R чисельно дорівнює роботі ізобарного розширення 1 моля ідеального газу при його нагріванні на 1 К.

У разі ізобарного стиснення робота $A < 0$, тобто не газ здійснює

роботу, а навпаки, зовнішні сили здійснюють позитивну роботу A' із стиснення газу, тобто $A' = -A$.

В ізобарному процесі при передачі газу масою m кількості теплоти

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_p dT$$

його внутрішня енергія зростає на величину

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT.$$

При цьому газ здійснює роботу, визначувану формулою (2.11).

3. Ізотермічний процес ($T = \text{const}$). Ізотерма в координаті p, V зображається гіперболою. На рис. 2.6 наведено ізотермічне розширення ідеального газу.

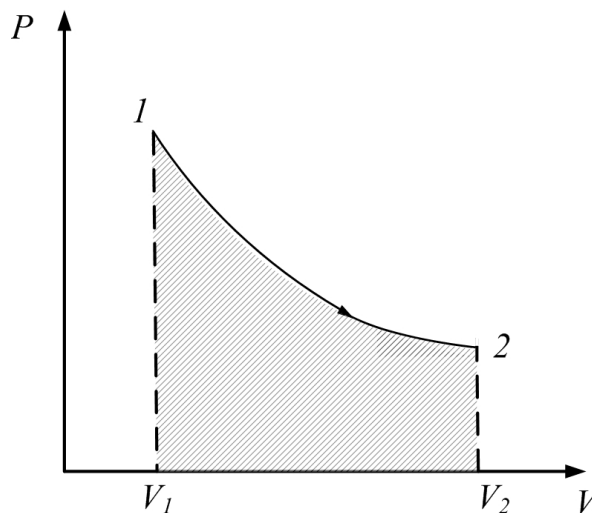


Рис. 2.6

З першого закону термодинаміки

$$\delta Q = \delta A,$$

у разі ізотермічного процесу вся теплота, що передається газу, витрачається на здійснення ним роботи проти зовнішніх сил:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(врахували рівняння Клапейрона-Менделєєва). Робота визначається площею фігури під кривою 1-2 на рис. 2.6.

Використовуючи закон Бойля-Маріотта ($p_1V_1 = p_2V_2$), можна записати вираз для роботи ще в такому вигляді:

$$A = Q = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Отже для того, щоб при розширенні газу температура не знижувалася, до газу протягом ізотермічного процесу необхідно підводити кількість теплоти, еквівалентну роботі розширення.

§ 2.9 Адіабатний процес

Окрім розглянутих вище ізопроцесів велике значення в науці й техніці має адіабатний процес – процес, при якому відсутній теплообмін між системою і навколишнім середовищем ($\delta Q = 0$).

Відсутність теплообміну з навколишнім середовищем можна забезпечити, застосовуючи, наприклад, теплоізолюючу оболонку. Однак якщо процес протікає настільки швидко, що теплообмін між системою і навколишнім середовищем не встигає відбутися, то цей процес можна (дещо ідеалізовано) вважати адіабатним. Приклади адіабатних процесів: процеси стиснення повітря в двигунах внутрішнього згорання, стиснення газу ударною хвилею, тощо.

З першого закону термодинаміки випливає, що в разі адіабатного процесу зовнішня робота здійснюється за рахунок зміни внутрішньої енергії системи:

$$\delta A = dU,$$

оскільки, згідно з визначенням, $\delta Q = 0$. Цей вираз можна записати у вигляді

$$pdV = -\frac{m}{M} C_V dT.$$

Продиференціюємо рівняння Клапейрона-Менделєєва і одержимо

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} R dT.$$

З двох останніх рівнянь можемо виключити температуру. Тоді отримаємо:

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}.$$

(врахували рівняння Майєра). Позначимо $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ і розділимо змінні:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

Інтегруємо це рівняння в межах від p_1 до p_2 і, відповідно, від V_1 до V_2 , а потім здійснюємо потенціювання і одержимо вираз

$$\frac{p_2}{p_1} = -\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \text{ або } p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

Оскільки стани 1 і 2 вибрані довільно, то можна записати

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.12)$$

Вираз (2.12) – *рівняння адіабатного процесу*, назване також *рівнянням Пуассона*.

Для переходу до змінних T , V або p , T із (2.12) маємо, застосовуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

$$Tp^{1-\gamma} = \text{const}.$$

У цих рівняннях безрозмірну величину

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} \quad (2.13)$$

називають *показником адиабати* (або *коефіцієнтом Пуассона*). Для одноатомних газів (Ne, He і ін.), що достатньо добре задовольняють умові ідеальності, $i = 3$, $\gamma = 1,67$. Для двоатомних газів (H_2 , N_2 , O_2 та ін.) $i = 5$, $\gamma = 1,4$. Значення γ , обчислені за формулою (2.13), добре підтверджуються експериментом.

Графік залежності між параметрами стану ідеального газу при $\delta Q = 0$

називають адіабатою. Адіабата в координатах p , V зображується гіперболою (рис. 2.7). Для будь-якого ідеального газу показник адіабати $\gamma > 1$, тому адіабата $pV^\gamma = \text{const}$ крутіша за ізотерму ($pV = \text{const}$).

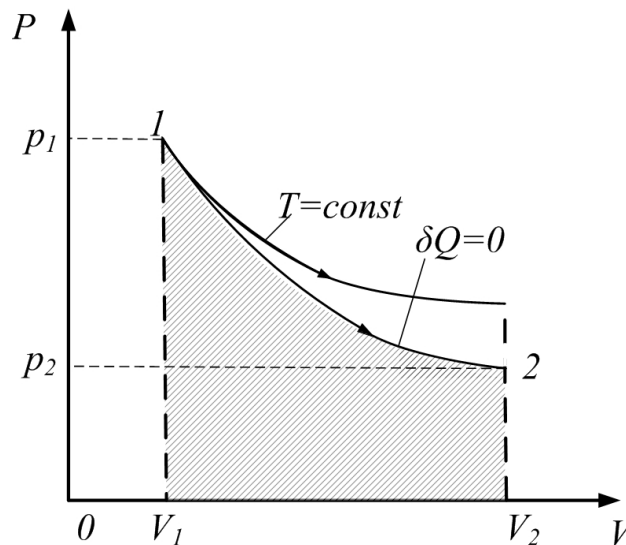


Рис. 2.7

Обчислимо роботу, що здійснюється газом при адіабатному розширенні $1 \rightarrow 2$. Якщо газ адіабатно розширюється від об'єму V_1 до V_2 , то його температура зменшується від T_1 до T_2 і робота розширення ідеального газу

$$A = -\frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2).$$

З рівняння Майєра і з визначення показника адіабати маємо наступне:

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

Тоді

$$A = \frac{m}{M} \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right].$$

Користуючись різними записами рівняння адіабатичного процесу, запишемо

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \frac{m}{M} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

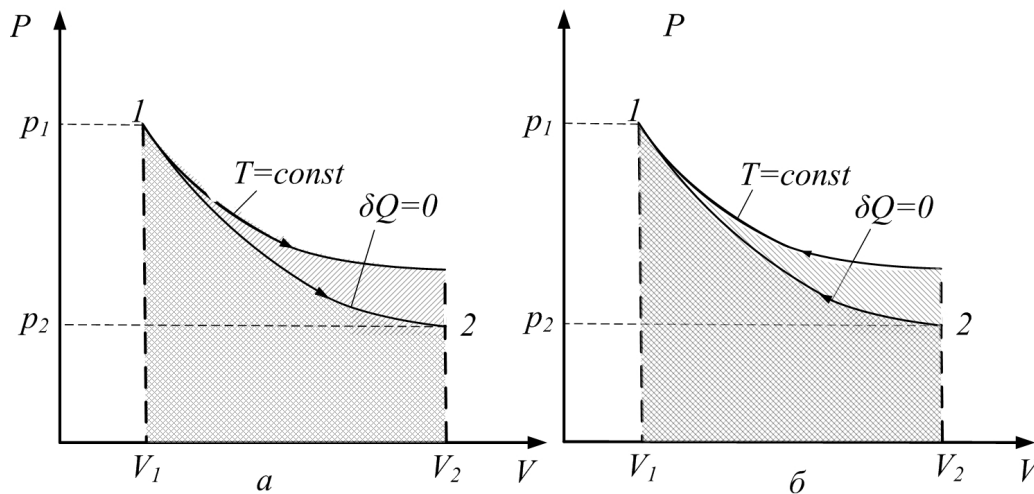


Рис. 2.8

На рис. 2.8 представлені адіабати й ізотерми при розширенні (рис. 2.8, а) і стисненні (рис. 2.8, б) ідеального газу. Робота, що виконується газом при адіабатному розширенні, менше, ніж при ізотермічному розширенні. Це пояснюється тим, що при адіабатному розширенні відбувається охолодження газу, тоді як при ізотермічному температура підтримується постійною за рахунок притоку теплоти ззовні.

Навпаки, при адіабатному стисненні над газом здійснюється більша робота, ніж при ізотермічному. Це пояснюється тим, що при адіабатному стисненні газ нагрівається (збільшення p обумовлене не тільки зменшенням V , як при ізотермічному процесі, але і підвищенням температури).

§ 2.10 Політропний процес

Всі розглянуті процеси – ізохорний, ізобарний, ізотермічний і адіабатний – відбуваються при постійній теплоємності.

Процес, в якому теплоємність є постійною величиною, називають політропним. Таким чином, у випадку політропного процесу газ

задовольняє додатковій умові

$$C = \text{const}$$

Перший закон термодинаміки запишемо у вигляді

$$\frac{m}{M} C dT = \frac{m}{M} C_V dT + p dV.$$

Продиференціюємо рівняння Клапейрона-Менделєєва

$$p dV + V dp = \frac{m}{M} R dT.$$

Завдяки цьому співвідношенню

$$(C - C_V)(p dV + V dp) = R p dV$$

або

$$(C - C_V - R) p dV + (C - C_V) V dp = 0,$$

звідки

$$(C - C_P) \frac{dV}{V} + (C - C_V) \frac{dp}{p} = 0. \quad (2.14)$$

Вводячи величину

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V},$$

рівняння (2.14) запишемо у вигляді

$$\frac{dp}{p} = -n \frac{dV}{V}.$$

Інтегруємо це рівняння в межах від p_1 до p_2 , і відповідно, від V_1 до V_2 , а потім потенціюємо. Дістанемо вираз

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n \quad \text{або} \quad p_2 V_2^n = p_1 V_1^n.$$

Оскільки стани 1 і 2 вибрані довільно, то можна записати

$$p V^n = \text{const}. \quad (2.15)$$

Вираз (2.15) – рівняння політропного процесу, де n називають показником

політропи.

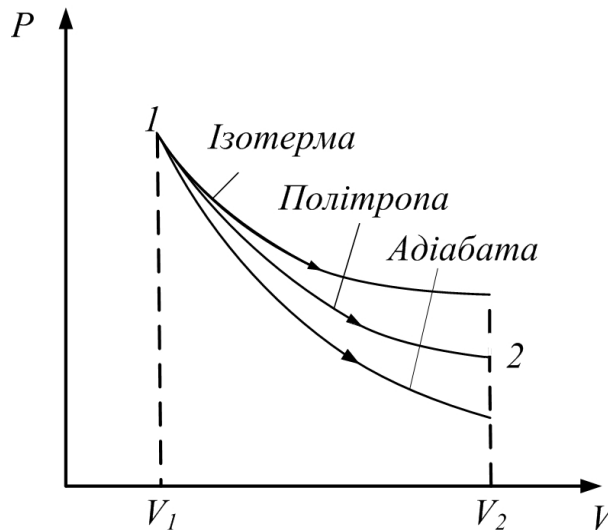


Рис. 2.9

Графік залежності між параметрами стану ідеального газу при $C = \text{const}$ називають політропою. Політропа в координатах p - V – також гіпербола, що займає проміжне положення між ізотермою і адіабатою (рис. 2.9).

Очевидно, що при $C = 0$, $n = \gamma$ з (2.15) виходить рівняння адіабати, при $C = \infty$, $n = 1$ – рівняння ізотерми, при $C = Cp$, $n = 0$ – рівняння ізобари, при $C = C_V$, $n = \pm \infty$ – рівняння ізохори. Таким чином, всі розглянуті процеси є окремими випадками політропного процесу.

Формула для роботи при політропному процесі виходить з (2.13) заміною γ на n .

Розділ 3

ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

§3.1 Круговий процес (цикл). Оборотні й необоротні процеси

Для розуміння багатьох питань термодинаміки, зокрема роботи теплових двигунів, слід розглянути поняття кругового процесу (циклу).

Круговий процес (цикл) – процес, при якому система, проходячи через ряд станів, повертається в початковий стан. На діаграмі p – V рівноважний круговий процес зображують замкненою кривою (рис. 3.1).

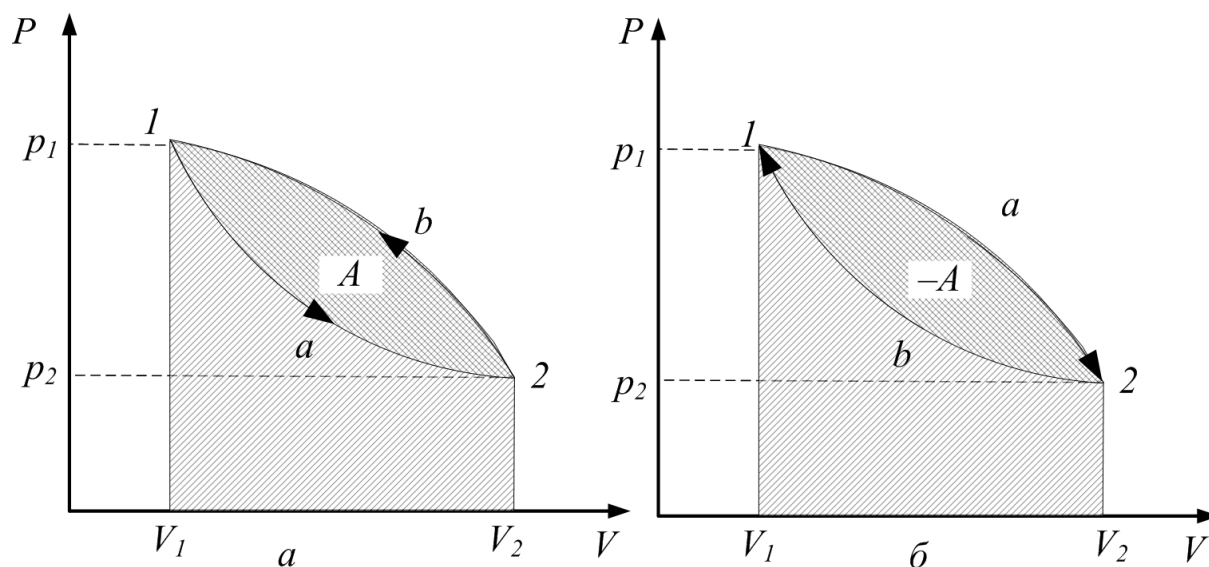


Рис. 3.1

Цикл, що здійснюється ідеальним газом, можна розбити на процеси розширення ($1 \rightarrow 2$) і стиснення ($2 \rightarrow 1$) газу. Робота розширення (визначається площею фігури $1a2V_2V_11$) позитивна ($dV > 0$), робота стиснення (визначається площею фігури $2b1V_1V_22$) негативна ($dV < 0$). Отже робота, що здійснюється газом за цикл, визначається площею, охоплюваною замкненою кривою. Якщо за цикл здійснюється позитивна робота $A = \oint p dV > 0$ (цикл протікає за годинниковою стрілкою), то його називають прямим (рис. 3.1, а), якщо за цикл здійснюється негативна

робота $A = \oint p dV < 0$ (цикл протікає проти годинникової стрілки), то його називають зворотнім (рис. 3.1, б).

Прямий цикл використовують в теплових двигунах – двигунах, що діють періодично і виконують роботу за рахунок одержаної ззовні теплоти. Зворотній цикл використовують в холодильних машинах – установках, що діють також періодично, але в яких за рахунок роботи зовнішніх сил теплота переноситься до тіл з вищою температурою від менш нагрітих тіл.

У результаті кругового процесу система повертається в початковий стан і, таким чином, повна зміна внутрішньої енергії газу дорівнює нулю ($dU = 0$). Тому перший закон термодинаміки для кругового процесу

$$Q = \Delta U + A = A,$$

тобто робота, що здійснюється за цикл, дорівнює кількості одержаної ззовні теплоти. Однак в результаті кругового процесу система може теплоту як одержувати, так і віддавати, тому

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

де Q_1 – кількість теплоти, одержана системою; Q_2 – кількість теплоти, віддана системою.

Перший закон термодинаміки виражає закон збереження і перетворення енергії стосовно термодинамічних процесів і не дозволяє визначити напрям протікання процесів. Щоб надалі обговорити можливі напрями протікання термодинамічних процесів, розділимо всі процеси, які можуть відбуватися реально, на два класи: оборотні й необоротні.

Термодинамічний процес називають оборотним, якщо він може відбуватися як у прямому, так і у зворотньому напрямі, причому якщо такий процес відбувається спочатку в прямому, а потім у зворотному напрямі і система повертається в початковий стан, то в навколишньому середовищі і в цій системі не відбувається ніяких змін. Всякий процес, що не задовольняє цим умовам, є необоротним.

Поняття оборотного процесу можна віднести тільки до *замкненої* системи (сукупність тіл, на які відсутні зовнішні енергетичні дії і які відокремлені від навколишніх тіл адіабатною оболонкою). Прикладами оборотних процесів можуть служити зіткнення пружних тіл, незгасаючі коливання маятника, тощо. Звичайно, всі *процеси в реальних системах необоротні*. Так, маятник через якийсь час зупиниться, бо яким би тертя не було малим, але воно завжди присутнє між частинами маятника і між маятником і середовищем.

Якщо перейти до теплових процесів, то всі *теплові процеси необоротні*. Відомо, що теплообмін завжди походить від гарячого тіла до холодного, причому до тих пір, поки температури тіл не стануть однаковими. Наприклад, гаряча кава, налита в чашку, поступово охолоджується, нагріваючи повітря. Але тепла кава в чашці ніколи не закипить при охолоджуванні оточуючого повітря. Отже, енергія завжди передається сама собою від тіл з вищою температурою до тіл з нижчою температурою, тобто тільки *в одному напрямі*. Таким чином, необоротні процеси – процеси, які можуть протікати в одному, певному напрямі.

Будь-який оборотний процес є *рівноважним*. Оборотність рівноважного процесу, що відбувається в системі, виходить з того, що її будь-який проміжний стан є станом термодинамічної рівноваги; для нього «байдуже», йде процес в прямому або зворотньому напрямі. Очевидно, що *нерівноважний процес* не може бути оборотним, він *завжди необоротний*.

Оборотні процеси – це ідеалізація реальних процесів. Але в конкретних випадках умови протікання термодинамічних процесів такі, що їх приблизно можна вважати оборотними.

§ 3.2 Ентропія

Найсуттєвіша відмінність теплового руху молекул від інших форм руху – його безладність, хаотичність. Тому для опису теплового руху

необхідно ввести *кількісну міру ступеня молекулярного безладу*.

Розглянемо відношення теплоти Q , одержаної тілом в ізотермічному процесі, до температури T тіла, що віддає тепло. Ця величина називається *приведеною кількістю теплоти*. Приведена кількість теплоти, що передається тілу на нескінченно малій ділянці процесу, дорівнює $\frac{\delta Q}{T}$. У термодинаміці доведено, що приведена кількість теплоти, передана тілу в *будь-якому оборотному круговому процесі*, дорівнює нулю:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (3.1)$$

З рівності нулю інтегралу (3.1), взятого по замкненому шляху, виходить, що вираз $\frac{\delta Q}{T}$ під знаком інтегралу є повним диференціалом функції, яка *визначається тільки станом системи* і не залежить від шляху, яким система прийшла в цей стан. Таким чином

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (3.2)$$

Функцію стану, диференціалом якої є (3.2), називають ентропією і позначають S (таке поняття ентропії введене в 1865 р. Р. Клаузіусом).

З формули (3.1) виходить, що *для оборотних процесів* зміна ентропії

$$\Delta S = 0. \quad (3.3)$$

З іншого боку, згідно з виведенням термодинаміки, ентропія системи, що здійснює *необоротний цикл*, зростає:

$$\Delta S > 0. \quad (3.4)$$

Вирази (3.3) і (3.4) відносяться тільки до замкнених систем, якщо ж система обмінюється теплотою із зовнішнім середовищем, то її ентропія може поводитися будь-яким чином. Співвідношення (3.3) і (3.4) можна подати у вигляді нерівності Клаузіуса:

$$\Delta S \geq 0, \quad (3.5)$$

тобто *ентропія замкненої системи може або зростати* (у разі

необоротних процесів), або залишатися постійною (у разі оборотних процесів).

Якщо система здійснює рівноважний перехід із стану 1 в стан 2, то, згідно з (3.2), зміна ентропії

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}, \quad (3.6)$$

де вираз під інтегралом і межі інтеграції визначаються через величини, що характеризують досліджуваний процес.

Ентропія визначається з точністю до аддитивної константи, значення якої не відіграє ролі, оскільки фізичний сенс має не сама ентропія, а різниця ентропії між станами системи.

Виходячи із співвідношення (3.6), знайдемо зміну ентропії в процесах, які здійснює ідеальний газ. Оскільки

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT, \quad \delta A = p dV = \frac{m}{M} R T \frac{dV}{V},$$

то

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

або

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right), \quad (3.7)$$

тобто *зміна ентропії ідеального газу під час переходу його із стану 1 в стан 2 не залежить від виду процесу переходу 1→2.*

При *ізохорному процесі* ($V_1 = V_2$)

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

при *ізотермічному процесі* ($T_1 = T_2$)

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

У випадку адіабатного процесу підставимо у формулу (3.7)

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \text{ і } \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \text{ тоді}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

або

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(-C_v \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) + R \right) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

(врахували рівняння Майєра).

Таким чином, при адіабатному оборотному процесі ентропія не змінюється (це впливає також з формули (3.2)). Тому його часто називають ізоентропійним процесом.

Ентропія має властивість *аддитивності*: *ентропія системи дорівнює сумі ентропій тіл, що входять в систему*. Властивість аддитивності мають також внутрішня енергія, маса, об'єм.

§3.3 Представлення ізопроесів ідеального газу на діаграмі T - S

T - S -діаграма – це діаграма, в якій по осі абсцис відкладають ентропію S , а по осі ординат – термодинамічну температуру T даної системи. На рис. 3.2 на діаграмі T - S зображений оборотний процес $1 \rightarrow 2$. Згідно з визначенням ентропії (3.2), елементарна теплота δQ визначається на рисунку площею зафарбованої смужки.

Кількість теплоти Q_{12} , одержана системою в ході процесу $1 \rightarrow 2$, дорівнює інтегралу

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T dS \quad (3.8)$$

і визначається площею, обмеженою кривою 1→2, прямими S_1 і S_2 і віссю абсцис.

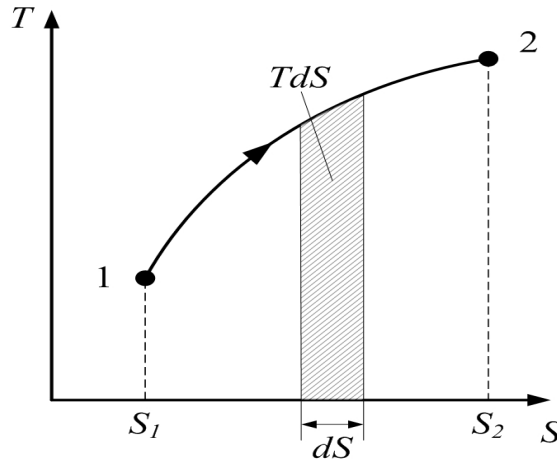


Рис. 3.2

Перетворимо вираз (3.7):

$$dS = \frac{m}{M} \left(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) = \frac{m}{M} (C_V d(\ln T) + R(\ln V)). \quad (3.9)$$

Тоді, користуючись рівнянням Менделєєва-Клапейрона, $\frac{pV}{T} = \text{const}$

(маса ідеального газу постійна), знайдемо

$$\ln p + \ln V - \ln T = \text{const},$$

$$d(\ln p) + d(\ln V) - d(\ln T) = 0,$$

звідки

$$Rd(\ln V) = R(d(\ln T) - d(\ln p)). \quad (3.10)$$

Підставляючи (3.10) в (3.9), одержуємо

$$dS = \frac{m}{M} [(C_V + R)d(\ln T) - Rd(\ln p)] = \frac{m}{M} \left(C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right). \quad (3.11)$$

Вирази (3.9) і (3.11) є еквівалентними формами запису для зміни ентропії ідеального газу.

Розглянемо, як можна зобразити графічно ізопроекти на діаграмі T - S . Початковий стан газу зображується точкою O (рис. 3.3).

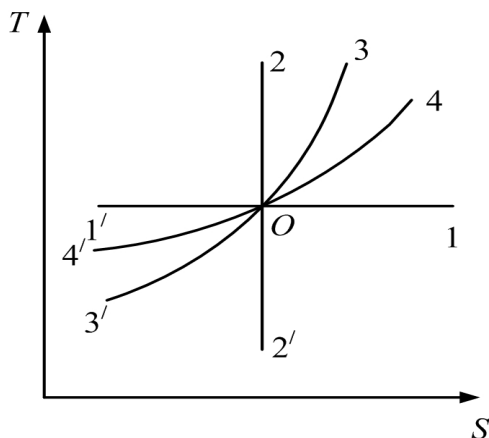


Рис. 3.3

Ізотермічний процес: пряма $1 - 1'$, що проходить через точку O паралельно осі абсцис ($O - 1$ – ізотермічне розширення: теплота підводиться; $dS > 0$; $O - 1'$ – ізотермічне стиснення: теплота відбирається, $dS < 0$).

Адіабатний (ізоентронійний процес): пряма $2 - 2'$, що проходить через точку O паралельно осі ординат ($O - 2$ – адіабатне стиснення; $dT > 0$; $O - 2'$ – адіабатне розширення; $dT < 0$).

Ізохорний процес: крива $3 - 3'$. $dS = \frac{m}{M} C_V \frac{dT}{T}$ ($O - 3$ – ізохорне нагрівання: $dS > 0$, $dT > 0$; $O - 3'$ – ізохорне охолодження: $dS < 0$, $dT < 0$).

Ізобарний процес: крива $4 - 4'$. $dS = \frac{m}{M} C_p \frac{dT}{T}$ ($O - 4$ – процес ізобарного розширення: $dS > 0$, $dT > 0$; $O - 4'$ – ізобарне стиснення $dS < 0$, $dT < 0$). Оскільки $C_p > C_V$, крива $4 - 4'$ (ізобарний процес) пологіша, ніж крива $3 - 3'$ (ізохорний процес).

Для прикладу на рис. 3.4 наведена T - S -діаграма довільного оборотного прямого циклу $1a2b1$. Стани 1 і 2 відповідають мінімальному (S_{min}) і максимальному (S_{max}) значенням ентропії.

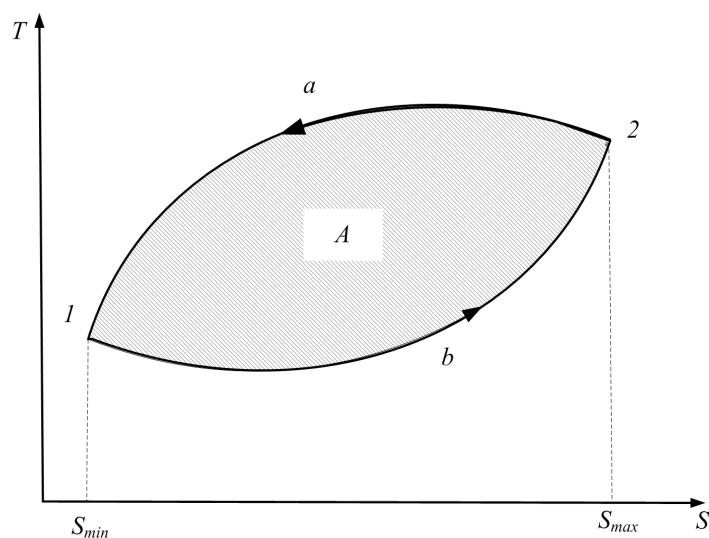


Рис. 3.4

У процесі 1а2 теплота підводиться:

$$Q^+ = \int_1^2 T dS > 0,$$

а в процесі 2b1 відбирається:

$$Q^- = \int_2^1 T dS < 0.$$

Робота за цикл

$$A = Q^+ + Q^-$$

і визначається площею, обмеженою замкненою кривою 1а2b1

$$A = \oint T dS > 0.$$

§ 3.4 Статистичне тлумачення ентропії. Принцип зростання ентропії

Ентропію у статистичній фізиці пов'язують з *термодинамічною ймовірністю* стану системи.

Мікростан системи визначений, якщо задані положення і швидкості кожної молекули в будь-який момент часу. Якщо ж задані макроскопічні

властивості системи (температура, тиск, кількість речовини, тощо), то визначено її *макростан*. Зрозуміло, що визначити можна тільки макростан, оскільки молекул в системі дуже багато і неможливо вказати положення і швидкість кожної з них у будь-який момент часу. Але треба пам'ятати, що одному і тому ж макростану може відповідати велике, навіть величезне, число різних мікростанів. У основі статистичного підходу лежить положення про те, що *кожен мікростан рівноімовірний*. Таким чином, число мікростанів, що реалізують даний макростан, відповідає ймовірності того, що має місце саме цей макростан.

Термодинамічна ймовірність W стану системи – це *число способів*, якими може бути реалізований даний стан макроскопічної системи, або число мікростанів, що здійснюють даний макростан. За визначенням, $W \geq 1$ (не плутати з математичною ймовірністю, яка завжди менша за одиницю). Відзначимо, що для різних станів однієї і тієї ж системи термодинамічна ймовірність стану буде також різною.

Розглянемо простий приклад. Припустимо, наша система складається всього з двох однакових одноатомних молекул масою $m_{\text{мол}}$, взаємодія між якими нехтовно мала. „Макроскопічний” стан цієї системи визначаємо „температурою”, тобто сумарною кінетичною енергією E_k , і „об’ємом”: нехай молекули зачинені в деякому ящику з твердими стінками і сторонами l метрів. Мікростан, що реалізує даний макростан, задається швидкостями молекул v_1 і v_2 , причому $\frac{m_{\text{мол}}}{2}(v_1^2 + v_2^2) = E_k$, і не важливо, яка з молекул має швидкість v_1 , а яка v_2 . Тому задана нами „температура” може бути реалізована двома мікростанами, а у разі рівних швидкостей – тільки одним.

Тепер виділимо в нашому ящику об’єм, куб зі стороною a , $a < l$. Очевидно, що ймовірність знайти молекули в цьому об’ємі тим менша, чим менша a . І навпаки: число способів розташування молекул тим більше, чим більше a . Отже для розглянутої системи термодинамічна ймовірність

стану системи W буде найбільшою для таких реалізацій заданого макростану, для яких швидкості молекул різні, й вони займають весь наданий їм об'єм.

Якщо газ знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, то найбільш вірогідним є розподіл молекул за швидкостями, визначений розподілом Максвелла (див. розділ 1). Якщо ж розподіл молекул за швидкостями відхилиться від цього закону, то за відсутності зовнішніх дій в системі виникнуть процеси, що приведуть систему в найбільш вірогідний стан. Отже найімовірнішим станом газу (повітря) в аудиторії буде такий, при якому молекули газу займатимуть весь об'єм приміщення і рухатимуться з різними швидкостями. Якщо, наприклад, різко зачинити двері, то ми примусимо частину молекул рухатися приблизно в один бік. Однак цей рух існуватиме не довго. Процесом, який обмежує час існування цього менш вірогідного стану, буде внутрішнє тертя (див. розділ 5).

„Небажання” молекул зосереджуватися в малому куточку кімнати і мати рівні швидкості є прикладом фундаментальної властивості природи: „прагнення до безладу”. З наведених прикладів виходить, що термодинамічна вірогідність пов'язана із ступенем молекулярного безладу. Найбільш вірогідному стану відповідає максимальний безлад в системі. Больцман показав, що ентропія системи в даному макростані пов'язана з термодинамічною ймовірністю W таким чином:

$$S = k \ln W, \quad (3.12)$$

де k – стала Больцмана. Зв'язок S із W саме через функцію логарифму пояснюється тим, що ентропія – величина аддитивна, тобто ентропія декількох систем дорівнює сумі ентропій цих систем. W ж складеної системи є добутком W_1, W_2, \dots, W_n складаючих її частин. Тобто

$$S = k \ln W = k \ln W_1 \cdot \dots \cdot W_n = k(\ln W_1 + \dots + \ln W_n) = S_1 + \dots + S_n.$$

Таким чином, ентропія визначається логарифмом числа мікростанів, за допомогою яких може бути реалізований даний макростан. Отже ентропія може розглядатися як *міра вірогідності* стану термодинамічної

системи і найбільш вірогідному стану (найбільшому безладу) відповідає найбільша ентропія. Формула Больцмана (3.12) дозволяє дати ентропії таке *статистичне* тлумачення: *ентропія є мірою неврегульованості системи*. Чим більше число мікростанів, що реалізують даний макростан, тим більше ентропія. У стані рівноваги – найбільш вірогідному стані системи – число мікростанів максимальне, при цьому максимальна і ентропія.

Оскільки реальні процеси необоротні, то можна стверджувати, що всі процеси в замкненій системі ведуть до збільшення її ентропії – принцип зростання ентропії. При статистичному тлумаченні ентропії це означає, що процеси в замкненій системі йдуть у напрямку збільшення числа мікростанів, іншими словами, *від менш вірогідних станів до вірогідніших* – до тих пір, поки вірогідність стану не стане максимальною.

Зіставляючи вирази (3.5) і (3.12), бачимо, що ентропія і термодинамічна вірогідність станів замкненої системи можуть або зростати (у разі необоротних процесів), або залишатися постійними (у разі оборотних процесів).

Відзначимо, проте, що ці твердження мають місце для систем, які складаються з дуже великого числа частинок, але можуть порушуватися в системах з малим числом частинок. Для «малих» систем можуть спостерігатися *флуктуації*, тобто ентропія і термодинамічна вірогідність станів замкненої системи на певному відрізку часу можуть зменшуватися, а не зростати, або залишатися постійними.

§ 3.5 Другий і третій закони термодинаміки

Як вже згадувалося раніше, перший закон термодинаміки, виражає закон збереження і перетворення енергії стосовно термодинамічних процесів, але не дозволяє встановити напрям їх протікання. Можна уявити собі багато процесів, при яких виконується закон збереження енергії, але в природі вони не існують. Наприклад, при контакті гарячого тіла з

холодним теплота завжди переходить від гарячого до холодного тіла, а не навпаки. Згідно з першим законом термодинаміки, можливий теплообмін від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, але можливий і зворотний перехід (хоча зворотний перехід у природі не здійснюється!). Таким чином, спрямованість так само, як безповоротність, термодинамічних процесів не впливає з першого закону термодинаміки. Другий закон термодинаміки був виявлений на основі аналізу роботи теплових двигунів і узагальнення безлічі дослідних даних. Він визначає напрям протікання термодинамічних процесів, відображаючи їх безповоротність у природі, і вказує, які процеси в природі можливі, а які ні.

Існує декілька формулювань другого закону термодинаміки, причому всі вони еквівалентні один одному. Використовуючи поняття ентропії і нерівність Клаузіуса (3.5), другий закон термодинаміки можна сформулювати як закон зростання ентропії замкненої системи при необоротних процесах: *будь-який необоротний процес у замкненій системі відбувається так, що ентропія системи при цьому зростає.*

Можна дати коротше формулювання другого закону термодинаміки: *у процесах, що відбуваються в замкненій системі, ентропія не зменшується.* Тут важливо, що йдеться про замкнені системи, оскільки в незамкнених системах ентропія може поводитися будь-яким чином (зменшуватися, зростати, залишатися постійною). Крім того, підкреслимо ще раз, що ентропія залишається постійною у замкненій системі тільки при оборотних процесах. При необоротних процесах у замкненій системі ентропія завжди зростає.

Формула Больцмана (3.12) дозволяє дати статистичне тлумачення другого закону термодинаміки. Постулат другого закону – зростання ентропії в замкненій системі при необоротних процесах, означає перехід системи з менш вірогідних у більш вірогідні стани.

Наведемо ще два *формулювання другого закону термодинаміки*:

1) за Кельвіном: не можливий круговий процес, єдиним результатом

якого є перетворення теплоти, одержаної від нагрівача, в еквівалентну їй роботу;

2) *за Клаузіусом*: не можливий круговий процес, єдиним результатом якого є передача теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

3 формулювання другого закону термодинаміки за Кельвіном виходить, що *вічний двигун другого роду* – діючий періодично двигун, який здійснює роботу за рахунок охолодження одного джерела теплоти, – неможливий. Це ще одне формулювання другого закону термодинаміки.

Аналіз термодинамічних процесів показав, що температура 0 К недосяжна, хоча не виключається можливість наближення до неї скільки завгодно близько. Твердження про недосяжність 0 К в термодинаміці приймається в якості самостійного постулату, що одержав назву *третього закону термодинаміки, або теореми Нернста–Планка* (сформульована у 1911 р.); ентропія системи у стані рівноваги прагне до нуля при наближенні температури до нуля Кельвіна незалежно від того, які значення приймають при цьому всі параметри, що характеризують стан системи:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Оскільки ентропія визначається з точністю до аддитивної постійної, то цю постійну зручно взяти рівною нулю.

§ 3.6 Тепловий двигун і холодильна машина

Робота всіх теплових двигунів заснована на тому, що механічна роботи здійснюється за рахунок теплової енергії. Теплота переходить з області з вищою температурою в область з нижчою температурою, і частина теплової енергії може бути перетворена в механічну роботу.

Принцип роботи теплового двигуна показаний на рис. 3.5, а. У теплових двигунах використовується *прямий цикл*. Від *термостата* (термодинамічна система, яка може обмінюватися теплотою з тілами без

зміни температури) з більш високою температурою T_1 , названого *нагрівачем*, за цикл віднімається кількість теплоти Q_1 , а термостату з більш низькою температурою T_2 , названому *холодильником*, за цикл передається кількість теплоти Q_2 , при цьому здійснюється робота $A = Q_1 - Q_2$.

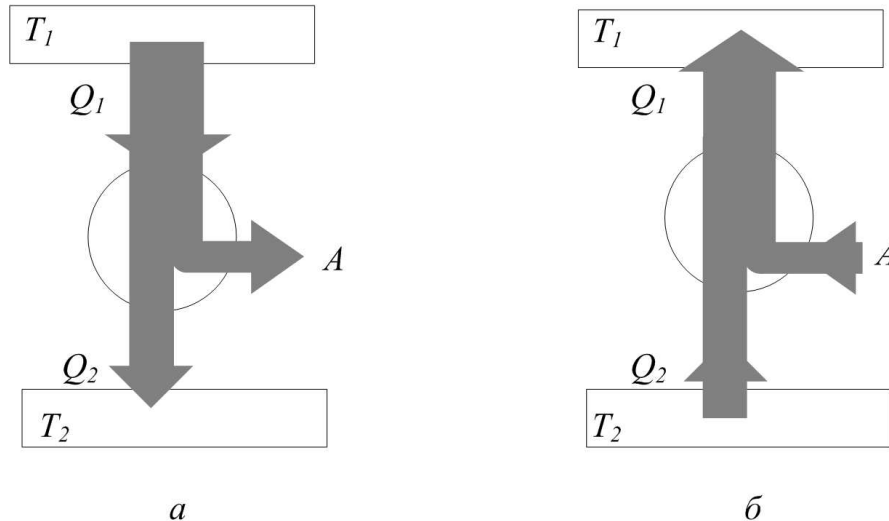


Рис. 3.5

Коефіцієнтом корисної дії (ККД) теплового двигуна називають відношення роботи A , здійсненої двигуном за цикл, до кількості теплоти Q_1 одержаної від нагрівача:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3.13)$$

З формули (3.13) виходить, що ККД теплового двигуна тим вище, чим більше температура нагрівача і чим нижче температура холодильника. Звідси, відповідно, випливає, що, підвищуючи температуру нагрівача і знижуючи температуру холодильника (разом із зменшенням теплообміну з навколишнім середовищем і сил тертя в тепловому двигуні), можна збільшити ККД теплового двигуна.

Щоб ККД теплового двигуна дорівнював одиниці, необхідне виконання рівності $Q_2 = 0$, тобто тепловий двигун повинен мати одне джерело теплоти, що неможливо. Французький фізик С. Карно показав, що *для роботи теплового двигуна необхідно не менше двох джерел теплоти з різними температурами, інакше це суперечило б другому закону*

термодинаміки.

У холодильній машині (рис. 3.5, *b*) використовується процес, зворотний тому, що відбувається в тепловому двигуні (використовується *зворотній цикл*). За цикл системою від термостата з нижчою температурою T_2 віднімається кількість теплоти Q_2 і віддається термостату з вищою температурою T_1 кількість теплоти Q_1 . Для кругового процесу $Q = A$, але є умова

$$Q = Q_2 - Q_1 < 0,$$

тому $A < 0$ і

$$Q_2 - Q_1 = -A' \quad \text{або} \quad Q_1 = Q_2 + A',$$

тобто кількість теплоти Q_1 , відданої системою джерелу теплоти з більш високою температурою T_1 , більша за кількість теплоти Q_2 , одержаної від джерела теплоти з більш низькою температурою T_2 на величину роботи A' , здійсненої над системою.

Таким чином, *без здійснення роботи не можна відбирати теплоту від менш нагрітого тіла і віддавати її більш нагрітому*. Це твердження є не що інше, як другий закон термодинаміки у формулюванні Клаузіуса.

Другий закон термодинаміки не забороняє зовсім перехід теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого. Саме такий перехід здійснюється в холодильній машині. Але при цьому слід пам'ятати, що зовнішні сили здійснюють роботу над системою, тобто цей перехід не є єдиним результатом процесу.

Ефективність роботи холодильної машини характеризують холодильним коефіцієнтом, визначуваним відношенням тієї кількості теплоти Q_2 , що відняла від термостата з нижчою температурою до роботи A' , яка витрачається на приведення холодильної машини в дію:

$$\eta' = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}.$$

§ 3.7 Цикл Карно і його ККД. Теорема Карно

Розглянемо прямий оборотний круговий процес, вивчений вперше Карно в 1824 р., що тепер має назву циклу Карно.

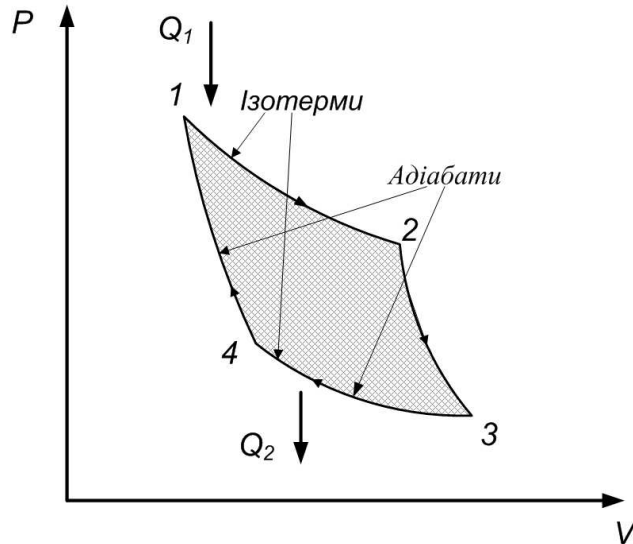


Рис. 3.6

На рис. 3.6 зображений прямий цикл Карно, що здійснюється ідеальним газом і складається з двох ізоterm і двох адіабат: ізоtermічне розширення і стиснення задані відповідно кривими 1 – 2 і 3 – 4, а адіабатне розширення і стиснення – кривими 2 – 3 і 4 – 1. Послідовні стадії процесу ілюструються на рис. 3.7.

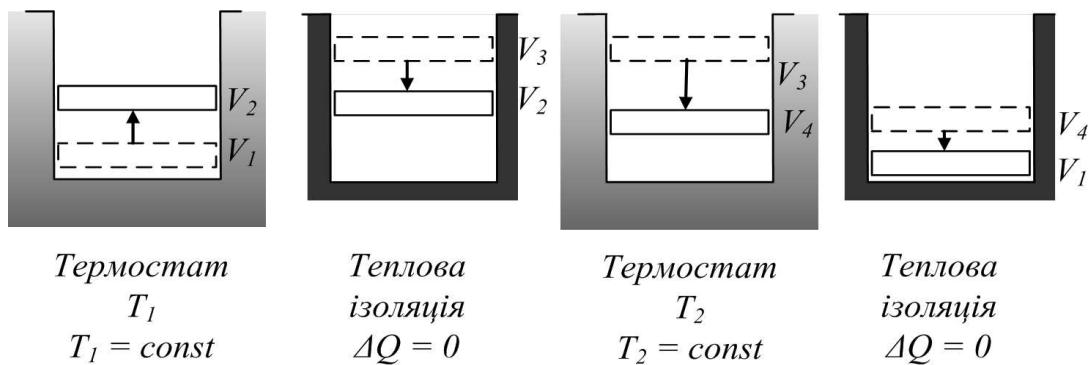


Рис. 3.7

При ізоtermічному процесі $U = \text{const}$, тому кількість теплоти Q_1 , одержана газом від нагрівача, дорівнює роботі розширення A_{12} , що здійснюється газом при переході із стану 1 в стан 2:

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1. \quad (3.14)$$

При адіабатному розширенні 2–3 теплообмін з навколишнім середовищем відсутній і робота розширення A_{23} здійснюється за рахунок зміни внутрішньої енергії (див. п. 2.8):

$$A_{23} = -\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1). \quad (3.15)$$

Кількість теплоти Q_2 , віддана газом холодильнику при ізотермічному стисненні, дорівнює роботі стиснення A_{34} :

$$A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2. \quad (3.16)$$

Робота адіабатного стиснення

$$A_{41} = -\frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}. \quad (3.17)$$

Робота, що здійснюється в результаті кругового процесу

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2$$

(врахували (3.14) – (3.17)) і визначається площею, тонованою на рис. 3.6.

Термічний ККД циклу Карно, згідно з (3.13)

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Для адіабат 2–3 і 4–1

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1},$$

звідки

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.18)$$

Підставляючи (3.14) і (3.16) у формулу (3.13) і враховуючи (3.18), одержуємо

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

або

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3.19)$$

тобто для циклу Карно ККД визначається тільки температурами нагрівача і холодильника.

Прямий цикл Карно незалежно від природи робочого тіла на діаграмі $T-S$ зображується у вигляді прямокутника, сторони якого паралельні осям координат (рис. 3.8).

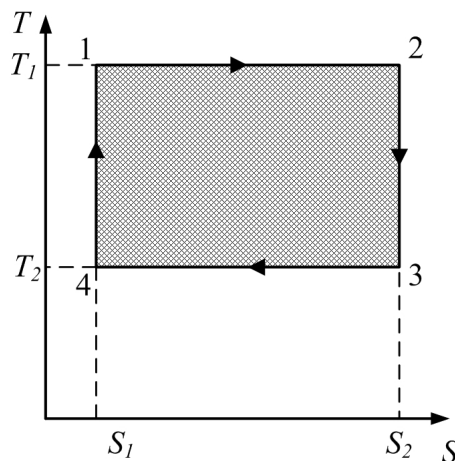


Рис. 3.8

Термічний коефіцієнт корисної дії циклу Карно

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{\oint TdS}{\int_1 TdS}, \quad (3.20)$$

де робота за цикл визначається площею тонованого на рис. 3.8 прямокутника.

З формули (3.20) і рис. 3.8 випливає, що ККД циклу Карно

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

що, як і має бути, співпадає з формулою (3.19).

Формули (3.19) і (3.20) виражають *теорему Карно*, яка зіграла важливу роль у встановленні другого закону термодинаміки і розвитку термодинаміки взагалі. Теорема Карно свідчить: зі всіх періодично діючих теплових машин, що мають однакові температури нагрівачів T_1 і холодильників T_2 , найбільший ККД мають оборотні машини; при цьому ККД оборотних машин, що працюють при однакових температурах нагрівачів T_1 і холодильників T_2 рівні один одному і не залежать від природи робочого тіла (тіла, що здійснює круговий процес і що обмінюється енергією з іншими тілами), а визначаються тільки температурами нагрівача і холодильника.

З формул (3.19) і (3.20) виходить, що для підвищення ККД треба збільшувати різницю температур нагрівача і холодильника. Наприклад, при $T_1 = 380$ К і $T_2 = 280$ К $\eta = 0,263$. Якщо ж температуру нагрівача підвищити на 100 К, а температуру холодильника знизити на 50 К, то $\eta = 0,417$. ККД будь-якого реального теплового двигуна через тертя і неминучих теплових втрат значно менший за обчислений для циклу Карно.

Теорема Карно послужила підставою для встановлення *термодинамічної шкали температур*:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (3.21)$$

тобто для порівняння температур T_1 і T_2 двох тіл необхідно здійснити цикл Карно, в якому одне тіло використовується як нагрівач, інше – як холодильник. Із співвідношення (3.21) видно, що відношення температур тіл рівне відношенню відданої в цьому циклі кількості теплоти до одержаної.

Згідно з теоремою Карно, хімічний склад робочого тіла не впливає на результати порівняння температур, тому така термодинамічна шкала не

пов'язана з властивостями якогось певного термометричного тіла. Додамо, однак, що практично таким чином порівнювати температури важко, оскільки реальні термодинамічні процеси, як вже вказувалося, є необоротними.

Зворотний цикл Карно покладений в основу дії *теплових насосів*. На відміну від холодильних машин теплові насоси повинні якомога більше теплової енергії віддавати гарячому тілу, наприклад системі опалювання. Частина цієї енергії відбирається від навколишнього середовища з нижчою температурою, а частина надходить за рахунок механічної роботи, здійснюваної, наприклад, компресором.

Задача 1. У результаті нагрівання маси $m = 22$ г азота його термодинамічна температура зростає від T_1 до $T_2 = 1,2T_1$, а ентропія збільшилася на $\Delta S = 4,19$ Дж/К. За яких умов здійснювалося нагрівання азоту (при постійному тиску чи при постійному об'ємі)?

Згідно з формулами п. 2, при ізохорному процесі $dS = \frac{m}{M} C_V \frac{dT}{T}$, а при ізобарному $dS = \frac{m}{M} C_p \frac{dT}{T}$. Для азоту (двоатомні молекули) $C_V = \frac{5}{2}R$, а $C_p = \frac{7}{2}R$. Зміна ентропії у процесі

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} \frac{x}{2} R \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{x}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1},$$

де під літерою x розуміємо число 5 чи 7, залежно від того, який процес відбувається. Знайдемо x і визначимо тип процесу:

$$x = \frac{2M\Delta S}{mR \ln \frac{T_2}{T_1}} = \frac{2 \cdot 28 \cdot 4,19}{22 \cdot 8,31 \cdot \ln 1,2} = 7,$$

отже відбувався ізобарний процес.

Задача 2. Парова машина потужністю $P = 14,7$ кВт за 1 годину

роботи спалює 8,1 кг вугілля (питома теплота згорання вугілля $q = 33$ МДж/кг). Температура котла $t_1 = 200^\circ\text{C}$, температура холодильника $t_2 = 58^\circ\text{C}$. Знайти фактичний ККД η машини і порівняти його з ККД η' ідеальної теплової машини, що працює за циклом Карно між такими самими температурами.

Робота, здійснювана паровою машиною, $A = Pt$. Теплота, що виділяється при спалюванні вугілля, $Q = qm$. Тому фактичний ККД парової машини

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{Pt}{qm} = \frac{14,7 \cdot 10^3 \cdot 3600}{33 \cdot 10^6 \cdot 8,1} = 0,198 \quad \text{або} \quad 19,8\%.$$

ККД ідеальної теплової машини, згідно з (3.19),

$$\eta' = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{200 - 58}{200 + 273} = 0,300 \quad \text{або} \quad 30,0\%.$$

Задача 3. Двигун потужністю $P = 735,5$ Вт споживає за 1 годину $m = 265$ г бензину. Знайти втрати бензину на тертя, теплопровідність, тощо, якщо показник адіабати $\gamma = 1,33$. Ступінь стискання $\frac{V_1}{V_2} = 5$. Знайти втрати бензину на тертя, теплопровідність, тощо. Питома теплота згорання бензину $q = 46$ МДж/кг.

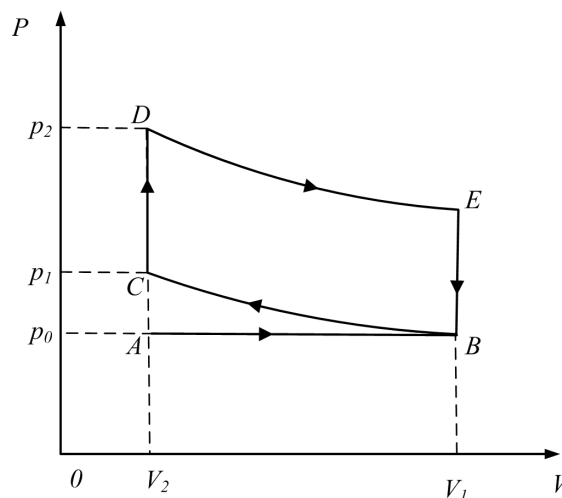


Рис. 3.10

Цикл карбюраторного або газового чотиритактного двигуна зображений на рис. 3.10. При першому ході поршня (AB) в циліндр

поступає пальне (в карбюраторних двигунах це суміш бензинової пари з повітрям, яка готується в карбюраторах, а в газових двигунах робоча суміш „газ – повітря” надходить з газогенераторної установки), при цьому $p_0 = \text{const}$ і об’єм збільшується від V_2 до V_1 . Другий хід поршня – адіабатне стискання пального від V_1 до V_2 (BC), при цьому температура збільшується від T_0 до T_1 , а тиск – від p_0 до p_1 . Далі іскра запалює суміш, при чому згорання відбувається дуже швидко, вибухом, і тиск зростає від p_1 до p_2 при постійному об’ємі, температура при цьому зростає від T_1 до T_2 (CD). Третій хід поршня – адіабатне розширення пального від V_2 до V_1 , температура падає до T_3 (DE – робочий хід). При найбільшому розширенні (точка E) відкривається випускний клапан, тиск падає при постійному об’ємі V_1 до p_0 (EB). Четвертий хід поршня – ізобаричне стиснення (BA – відбувається викид відпрацьованого газу).

Фактичний ККД карбюраторного двигуна

$$\eta = \frac{Pt}{qm} = \frac{735,5 \cdot 3600}{46 \cdot 10^6 \cdot 0,265} = 0,217 \quad \text{або} \quad 21,7\%.$$

Теоретичний ККД (робота при ході AB і BA однакова за модулем, однак протилежна за знаком, тому цю частину циклу можна не враховувати)

$$\eta' = \frac{A}{Q} = \frac{\int_D^E p dV - \int_B^C p dV}{\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)}.$$

Легко провести перетворення

$$p dV = \frac{m}{M} \frac{RT}{1-\gamma} \frac{dT}{T} = \frac{m}{M} \frac{RdT}{1-\gamma} \quad \text{і} \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1},$$

$$\eta' = \frac{\frac{m}{M} \frac{R}{1-\gamma} (T_3 - T_2 - T_1 + T_0)}{\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)} = \frac{(T_0 - T_3) \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - 1 \right)}{T_2 - T_1} = \frac{T_2 - T_3}{T_2} =$$

$$= 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 1 - (0,2)^{0,33} = 0,415.$$

Звідси отримаємо втрати бензину:

$$m = \frac{Pt}{q} \left(\frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta'} \right) = \frac{735,5 \cdot 3600}{46 \cdot 10^6} \left(\frac{1}{0,217} - \frac{1}{0,415} \right) \approx 127 \text{ г}.$$

Розділ 4

ФІЗИЧНА КІНЕТИКА

§ 4.1 Середня довжина вільного пробігу молекул

При виведенні основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії припускалося, що число взаємних зіткнень між молекулами газу нехтовно мале. Однак молекули мають кінцеві розміри, в одиниці об'єму газу при звичайних умовах їх величезна кількість, тому, здійснюючи хаотичний рух, вони безперервно стикаються між собою.

Відстань l , яку проходить молекула від зіткнення до зіткнення, називають довжиною вільного пробігу. Звичайно, відстані між двома послідовними зіткненнями різні, але, зважаючи на величезне число молекул, вводять поняття середньої довжини вільного пробігу молекули λ , яка для даного стану газу є постійною величиною.

Середня відстань, яку долає молекула за 1 секунду, чисельно дорівнює середній арифметичній швидкості $\langle v \rangle$. Якщо $\langle z \rangle$ – середнє число зіткнень, що відбуваються з однією молекулою газу за 1 секунду, то середня довжина вільного пробігу

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}. \quad (4.1)$$

Для спрощеного обчислення середньої довжини вільного пробігу молекули скористаємося наступною моделлю: молекулу представимо у вигляді твердої кульки діаметром σ , що рухається зі швидкістю $\langle v \rangle$ серед інших «застиглих» молекул (діаметр яких також дорівнює σ). Рухома молекула зіткнеться зі всіма молекулами газу, центри яких відстоять від траєкторії руху молекули (траєкторія, зважаючи на велике число зіткнень, має дуже складний вигляд) на відстанях, рівних або менших діаметра σ . Тоді за 1 секунду молекула зіткнеться з усіма молекулами, центри яких лежать усередині ламаного циліндра об'ємом $V = \pi \sigma^2 \langle v \rangle$.

Середнє число зіткнень за секунду

$$\langle z \rangle = nV = n\pi\sigma^2 \langle v \rangle,$$

де n – концентрація молекул газу. Розрахунки показують, що при врахуванні руху інших молекул

$$\langle z \rangle = \sqrt{2}n\pi\sigma^2 \langle v \rangle. \quad (4.2)$$

Підставляючи вираз (4.2) у формулу (4.1), знайдемо, що середня довжина вільного пробігу молекул

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}, \quad (4.3)$$

тобто λ обернено пропорційна концентрації n молекул.

Мінімальну відстань, на яку зближуються при зіткненні центри двох молекул, називають *ефективним діаметром молекули* σ (рис. 4.1). Він залежить від швидкості молекул, що стикаються, тобто від температури газу (дещо зменшується із зростанням температури).

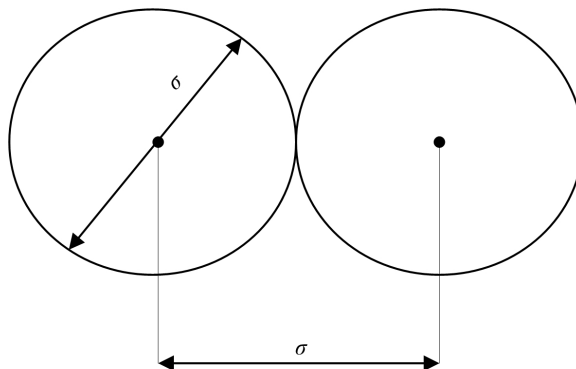


Рис. 4.1

§ 4.2 Загальні уявлення про явища перенесення

Досі ми розглядали макроскопічні системи, що знаходяться у стані термодинамічної рівноваги. Однак молекули термодинамічної системи (наприклад, газу), здійснюючи безладний тепловий рух, стикаються між собою, перемішуються, їх швидкості і енергії постійно змінюються. У

результаті параметри термодинамічної системи відхиляються від рівноважних значень. Наука, що вивчає мікроскопічну теорію процесів у статистично нерівноважних системах, називається *фізичною кінетикою*.

Якщо в газі або рідині є просторова неоднорідність температури, густини або швидкості (при переміщенні окремих шарів один відносно іншого), то відбувається мимовільне вирівнювання цих неоднорідностей. Тому в термодинамічно нерівноважних системах виникають особливі *необоротні процеси*, названі явищами перенесення, при яких відбувається просторове перенесення, відповідно, енергії, маси й імпульсу.

Отримаємо закони для явищ переносу з фізичних міркувань у рамках простої уявної моделі. У просторі, де хаотично рухається безліч молекул, виділимо напрямок X і оберемо перпендикулярно до нього поверхню ΔS . У разі відсутності неоднорідностей через неї за і протилежно напрямку X буде проходити в середньому одна й та сама кількість молекул, які будуть переносити в середньому однакову енергію і імпульс. Ця *динамічна рівновага* буде зберігатися доти, доки зовнішнє втручання в систему або флуктуація не призведе до втрати однорідності.

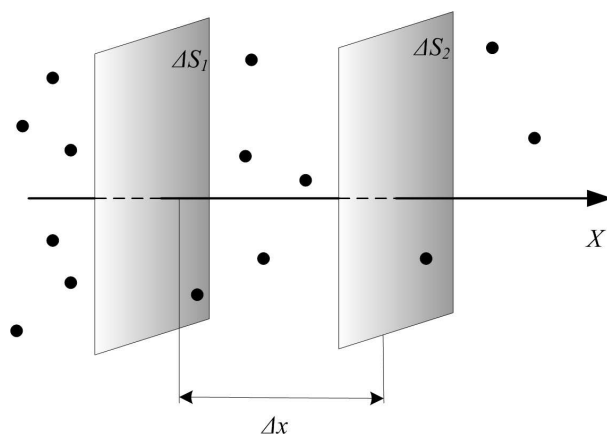


Рис. 4.2

Розглянемо найпростіший випадок, коли величини змінюються тільки вздовж одного напрямку, X . Виділимо тепер дві однакові перпендикулярні X поверхні ΔS_1 і ΔS_2 , розташовані на відстані Δx одна від одної. Будемо вважати, що зліва від ΔS_1 величини більші, ніж справа від ΔS_2 (на рис. 4.2 схематично зображене зменшення концентрації вздовж осі

Х). Тепер можемо переходити до виведення дуже схожих між собою рівнянь для явищ переносу.

1. Дифузія – процес встановлення рівноважного розподілу концентрацій.

Кількість молекул, що перетнуть поверхню ΔS_1 у напрямку X , буде тим більша (а значить, пропорційна), чим більші час нашого спостереження Δt , кількість молекул в одиниці об'єму зліва від неї $(n + \Delta n)$, а також площа цієї поверхні. Ті самі міркування справедливі і щодо кількості молекул, які пройдуть через поверхню ΔS_2 протилежно X . Але не всі молекули, які покидають одну поверхню, встигнуть за час Δt досягти іншої. Припустімо, середня швидкість молекул в напрямку X дорівнює v .

Тоді молекула проходить відстань Δx в середньому за час $t = \frac{\Delta x}{v}$, отже за

час Δt цю відстань подолає частина $\frac{\Delta t}{t}$ від усіх молекул, які покинули поверхні. Тепер можемо обчислити, наскільки більше маси було перенесено в область справа від ΔS_2 , ніж в область зліва від ΔS_1 :

$$\Delta m = km_0 \left((n + \Delta n) \Delta S_1 - n \Delta S_2 \right) \frac{\Delta t}{t} = km_0 v \frac{\Delta n}{\Delta x} \Delta t \Delta S, \quad (4.4)$$

де m_0 – маса однієї молекули, k – коефіцієнт, що залежить лише від стану газу чи рідини. Бачимо, що Δm – величина позитивна, тобто в область з меншою концентрацією прийде більше молекул, ніж залишить її. Таким чином, маємо процес вирівнювання концентрацій.

Густина потоку молекул при дифузії – це кількість молекул, що проходять через одиницю поверхні за одиницю часу. Цю величину легко отримати з рівняння (4.4), якщо перейти в ньому до похідних і поділити обидві частини на m_0 :

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (4.5)$$

мінус з'явився, бо ми врахували напрямок зміни концентрації, D – коефіцієнт дифузії. Рівняння (4.5) називається *законом Фіка*.

При виведенні (4.5) ми бачили, що коефіцієнт дифузії пропорційний середній швидкості вздовж деякого напрямку. Згадаємо тепер, що молекули в рідині або газі постійно зіткаються між собою, при цьому напрямок і величина швидкостей суттєво змінюються. Зрозуміло, що чим частіше зіткаються молекули, тим повільніше буде йти процес дифузії. Отже коефіцієнт дифузії має бути тим більшим, чим більше λ . У кінетичній теорії газів отримана формула

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle, \quad (4.6)$$

де $\langle v \rangle$ – середня арифметична швидкість молекул речовини.

2. Явище теплопровідності полягає в перенесенні деякої кількості тепла ΔQ від більш гарячого шару до більш холодного.

Молекули з області зліва від ΔS_1 , яку тепер вважатимемо більш нагрітою (але тепер концентрацію вважаємо незмінною!), переходять в область справа від ΔS_2 і назад. Будемо вважати, що не відбувається впорядкованого руху молекул (тобто обидві поверхні в середньому перетинає однакова кількість молекул N). Тоді кількість тепла, перенесена з більш нагрітої області до менш нагрітої за час Δt , дорівнює різниці перенесеної кінетичної енергії, яка, в свою чергу, дорівнює різниці температур. Отже зважаючи на спосіб виведення попередньої формули,

$$\Delta Q = K \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t,$$

де K – коефіцієнт теплопровідності. Диференціальна форма цього рівняння

$$q = -K \frac{dT}{dx}, \quad (4.7)$$

де q – питомий тепловий потік, кількість теплоти, що передається через перпендикулярну X одиничну площу поверхню за одиницю часу. Рівняння (4.7) називається *законом Фур'є*.

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією, коефіцієнт теплопровідності

$$K = \frac{1}{3} \rho c_V \langle v \rangle \lambda, \quad (4.8)$$

де c_V – питома теплоємність газу (рідини) при постійному об'ємі, ρ – густина.

Треба додати, що в газах і рідинах теплопровідність звичайно не є єдиним способом передачі внутрішньої енергії. Існує ще конвекція (макроскопічний рух, що виникає внаслідок нагрівання, а, отже, розширення, однієї частини середовища відносно іншої; звичайно, в твердих тілах це явище неможливе), яка у газах і рідинах при теплопередачі відіграє найістотнішу роль. Розрахований за формулою (4.8) коефіцієнт теплопровідності для повітря за нормальних умов буде в тисячі разів менший за відомі коефіцієнти теплопровідності металів. Отже, якби в газах існувала тільки теплопровідність, неможливо було б зігрітися біля багаття: довелося б чекати годинами, щоб тепло від полум'я дійшло до наших рук.

Для рідин і твердих тіл формула (4.8) не придатна (хоча закон (4.7) залишається справедливим). Таким чином, постає запитання: коли взагалі вона може бути застосованою? На щастя, для формули (4.8) існують шляхи усунення конвекції: обмеження об'єму газу (у вузькому шарі конвективний потік згасатиме, бо не матиме місця, де розвинутися) або нагрівання згори (тоді розвитку конвекції протидіятиме сила Архімеда). Тоді теплопровідність стає основним шляхом теплопередачі. Тепер стає зрозумілим, з якої причини шуба така тепла: у маленьких об'ємах повітря між хутром не можуть виникнути конвективні потоки, тому тепло нашого тіла переходить до холодного оточуючого середовища тільки шляхом теплопередачі, тобто дуже повільно. Щодо іншого всім відомого прикладу малої теплопровідності в газах – термосу, див. задачу 1 наприкінці розділу.

У твердих тіл коефіцієнт теплопровідності досить високий. Особливо

високий він у металів. З цієї причини металеві предмети здаються нам холоднішими за інші: тепло від точки дотику в металі відводиться швидко, таким чином, вона просто не встигає нагрітися до температури нашого тіла.

3. Внутрішнє тертя виникає між двома шарами газу або рідини, що переміщуються паралельно один одному з різними за величиною швидкостями. Причиною внутрішнього тертя є перенос молекулами кількості руху від одного шару газу або рідини до іншого.

Припустімо, шар газу (рідини) А рухається зі швидкістю \vec{v}_1 , а шар В – зі швидкістю \vec{v}_2 . Молекули постійно переходять з одного шару до іншого в середньому в однаковій кількості. Зміна імпульсу шару А буде такою:

$$\Delta \vec{p} = \Delta m (\vec{v}_2 - \vec{v}_1),$$

де Δm – маса молекул, що перейшли з одного шару до іншого за час Δt . Згідно з другим законом Ньютона,

$$\vec{F} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}.$$

Повторюючи міркування п. 1-2, маємо формулу

$$\vec{F} = \eta \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta x} \Delta S, \quad (4.9)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя. Відповідно до висновків кінетичної теорії,

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \lambda \langle v \rangle. \quad (4.10)$$

Отже дія сил внутрішнього тертя проявляється у зменшенні відносної швидкості шарів, тобто той з них, що рухався повільніше, прискорюється, а більш швидкий уповільнюється. До того ж, сумарний імпульс нашої системи весь час зменшується, бо зростає енергія хаотичного руху молекул, тобто, як відомо, тертя призводить до

нагрівання.

У диференціальній формі формула (4.9) має вигляд (знову врахування напрямку зміни величини, в цьому випадку, швидкості, дає знак „мінус”):

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (4.11)$$

де τ – сила, що діє на одиницю площі. Ця величина називається *напруженістю тертя*, а закон (4.11) є *законом Ньютона* для явища внутрішнього тертя.

В’язке тертя може відбуватися не тільки між шарами рідини або газу, а також між твердим тілом і середовищем. Так, суттєве посилення впливу середовища ми відчуваємо, коли заходимо до води, коефіцієнт внутрішнього тертя якої більший за коефіцієнт внутрішнього тертя повітря в тисячі разів.

Результатом тертя, як добре відомо, є не тільки зменшення відносної швидкості тіл, а і їх нагрівання. Це відбувається у результаті переходу енергії макроскопічного, направленого руху до енергії теплового, хаотичного руху молекул.

У розглянутих явищах перенесення – теплопровідності, дифузії і внутрішнього тертя – спостерігається багато спільного. У всіх випадках відбувається направлене перенесення тієї або іншої фізичної величини: енергії, маси, імпульсу. Крім того, перенесення фізичної величини здійснюється завжди в напрямі, зворотному її градієнту, тобто система наближається до стану термодинамічної рівноваги.

Закони (4.5), (4.7) і (4.11) були встановлені задовго до того, як вони були обґрунтовані й виведені з молекулярно-кінетичної теорії, в якій встановлено, що за зовнішньою схожістю математичних виразів стоїть спільність лежачих в їх основі явищ теплопровідності, дифузії і внутрішнього тертя механізму перемішування молекул у процесі їх хаотичного руху і зіткнень один з одним.

§4.3 Розріджені гази і їх властивості

Згідно з формулою (4.3), середня довжина вільного пробігу молекул λ обернено пропорційна концентрації n молекул. Відкачуючи з посудини газ, у міру зниження тиску число зіткнень молекул зменшується, що приводить до збільшення довжини вільного пробігу. Газ, тиск якого менший за нормальний атмосферний тиск, називають *розрідженим*. При достатньо великому розрідженні зіткнення між молекулами відносно рідкісні, тому основну роль відіграють зіткнення молекул із стінками посудини. Вакуумом називають стан газу, при якому середня довжина вільного пробігу λ молекул порівнянна (або більша) з лінійним розміром d відкачуваної посудини, характерним для даного процесу.

Залежно від співвідношення λ і d – розміру, характерного для кожного випадку (наприклад, діаметр вакуумного трубопроводу, відстань між електродами електронної лампи), розрізняють *низький*, *середній*, *високий* і *надвисокий вакуум* (табл. 4.2). Газ у стані високого вакууму називають *ультрарозрідженим*.

Таблиця 4.2 – Характеристики вакууму

Ступінь вакууму	Співвідн. між λ і d	Інтервали тиску	Залежність коеф. K і η від тиску
Низький	$\lambda \ll d$	100кПа–100Па	Не залежать
Середній	$\lambda \approx d$	100Па – 0,1Па	Визначається параметром λ/d
Високий	$\lambda > d$	0,1Па – 1 мкПа	Прямо пропорційні p
Надвисокий	$\lambda \gg d$	< 1 мкПа	Теплопровідність і в'язкість практично відсутні

Як видно з формул (4.8) і (4.10), коефіцієнти теплопровідності й в'язкості K і η залежать і від довжини вільного пробігу, і від густини газу. Ці величини стоять у добутку, тому залежність від тиску в нерозріджених газах для цих коефіцієнтів скорочується (густина прямо пропорційна

концентрації n , а з формули (4.3) видно, що λ обернено пропорційна n , отже n скорочуються). При створенні вакууму, тобто при зменшенні кількості носіїв енергії та імпульсу, з деякого етапу K і η починають залежати від тиску.

Для отримання різних ступенів розрідження застосовують *вакуумні насоси*. У даний час використовують вакуумні насоси, що дозволяють одержати попереднє розрідження (*форвакуум*) до $\approx 0,13$ Па, а також вакуумні насоси (наприклад, *дифузійні насоси*), що дозволяють одержати тиск $13,3$ мкПа – $1,33$ пПа (10^{-7} – 10^{-14} мм рт. ст.).

Зупинимося на деяких властивостях ультрарозріджених газів. Оскільки в стані ультрарозрідження молекули практично одна з одною не стикаються, то газ в цьому стані не має внутрішнього тертя. Відсутність зіткнень між молекулами розрідженого газу відображається також на механізмі теплопровідності. Якщо при звичайному тиску перенесення енергії молекулами проводиться «естафетою», то при ультрарозрідженні кожна молекула *сама* має перенести енергію від однієї стінки посудини до іншої.

Явище зменшення теплопровідності вакууму при зниженні тиску використовується на практиці для створення теплової ізоляції. Наприклад, для зменшення теплообміну між тілом і навколишнім середовищем тіло поміщають в *посудину Д'юара*, що має подвійні стінки, між якими знаходиться розріджене повітря (теплопровідність повітря дуже мала).

Розглянемо дві посудини 1 і 2, сполучені між собою трубкою, в яких підтримуються температури, відповідно, T_1 і T_2 (рис. 4.3). Якщо довжина вільного пробігу молекул значно менша за діаметр сполучної трубки ($\lambda \ll d$), то стаціонарний стан газу характеризується рівністю тиску в обох посудинах ($p_1 = p_2$).

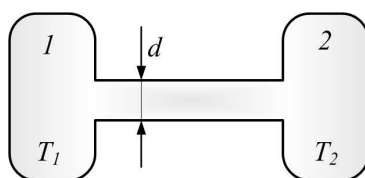


Рис. 4.3

Стационарний же стан ультрарозрідженого газу ($\lambda \gg d$), що знаходиться у двох посудинах, сполучених трубкою, можливий лише в тому випадку, коли зустрічні потоки частинок, що переміщуються з однієї судини в іншу, однакові, тобто

$$n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle, \quad (4.12)$$

де n_1 і n_2 – концентрації молекул в обох посудинах; $\langle v_1 \rangle$ і $\langle v_2 \rangle$ – середні швидкості молекул.

З умови (4.12) одержуємо

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

тобто в умовах високого вакууму вирівнювання тиску не відбувається.

Задача 1. Циліндричний термос з внутрішнім радіусом $r_1 = 9$ см, і зовнішнім $r_2 = 10$ см заповнений кригою. Висота термоса $h = 20$ см. Температура оточуючого повітря $t_n = 20^\circ\text{C}$. Діаметр молекул повітря $\sigma = 0,3$ нм, температуру між стінками термоса вважати рівною середньому арифметичному між температурою оточуючого повітря і криги $t_k = 0^\circ\text{C}$, молярна маса повітря $M = 0,029$ кг/моль. З'ясувати, при якому тиску p коефіцієнт теплопровідності K перестає залежати від p . Знайти коефіцієнт теплопровідності K повітря між стінками термоса при тисках $p_1 = 101,3$ кПа і $p_2 = 13,3$ мПа. Обчислити, яка кількість тепла Q проходить через бокову стінку термоса (її радіусом вважати середній радіус $r = 9,5$ см) за час $t = 1$ хв при цих тисках.

З табл. 4.2 бачимо, що K починає залежати від p при $\lambda \approx d = r_2 - r_1$. Користуючись формулами (1.9), (1.16) і (4.3), запишемо

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p},$$

звідси

$$p = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 \lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 (r_2 - r_1)} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot (273 + 10)}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (0,3)^2 \cdot 10^{-18} \cdot 0,01} = 0,980 \text{ Па.}$$

При p_1 коефіцієнт теплопровідності згідно з (4.8), (1.25) і рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{3} \rho c_V \langle v \rangle \lambda = \frac{p_1 M \cdot i \cdot R \cdot kT}{3RT \cdot 2 \cdot M \cdot \sqrt{2}\pi\sigma^2 \cdot p_1} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{i \cdot k}{6\pi\sigma^2} \sqrt{\frac{4RT}{\pi M}} = \\ &= \frac{5 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}{6 \cdot 3,14 \cdot 0,09 \cdot 10^{-18}} \sqrt{\frac{4 \cdot 8,31 \cdot 283}{3,14 \cdot 0,029}} = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

При p_2 довжина вільного пробігу більша за відстань між стінками термоса, тому для обчислення K маємо застосовувати не (4.8), а іншу формулу:

$$\begin{aligned} K_2 &= \rho c_V \langle v \rangle d = \frac{ip_2}{3} (r_2 - r_1) \sqrt{\frac{4R}{\pi MT}} = \\ &= \frac{5 \cdot 0,0133 \cdot 0,01}{3} \sqrt{\frac{4 \cdot 8,31}{3,14 \cdot 0,029 \cdot 283}} = 178 \cdot 10^{-6} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Кількості теплоти, передані оточуючому середовищі в цих випадках, відповідно, дорівнюватимуть:

$$\begin{aligned} Q_1 &= K_1 \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \cdot \Delta t = K_1 \frac{t_n - t_k}{r_2 - r_1} 2\pi r h t = \\ &= \frac{0,0131 \cdot 20}{0,01} 2 \cdot 3,14 \cdot 0,095 \cdot 0,2 \cdot 60 = 188 \text{ Дж}, \end{aligned}$$

$$Q_2 = 2\pi r h t K_2 \frac{t_n - t_k}{r_2 - r_1} = \frac{178 \cdot 10^{-6} \cdot 20}{0,01} 2 \cdot 3,14 \cdot 0,095 \cdot 0,2 \cdot 60 = 2,5 \text{ Дж.}$$

Розділ 5

ВЛАСТИВОСТІ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

§ 5.1 Сили і потенційна енергія міжмолекулярної взаємодії

Рівняння Менделєєва-Клапейрона, що описує поведінку ідеальних газів, неточне для опису реальних газів, оскільки між молекулами реального газу діють сили, які при розгляді ідеальних газів не беруться до уваги. При розгляді *реальних газів* – газів, властивості яких залежать від взаємодії молекул, треба враховувати сили *міжмолекулярної взаємодії*. Ці сили є *короткодійними* – істотні на відстанях $< 10^{-9}$ м і швидко зменшуються із збільшенням відстані між молекулами.

Тепер відомо, що між молекулами речовини одночасно діють сили притягання і сили відштовхування. На рис. 5.1, *a* наведена залежність сил міжмолекулярної взаємодії від відстані r між молекулами, де F_e і F_n – відповідно сили відштовхування і притягання, а F_p – їх результуюча. Сили відштовхування вважаються позитивними, а сили взаємного притягання – негативними.

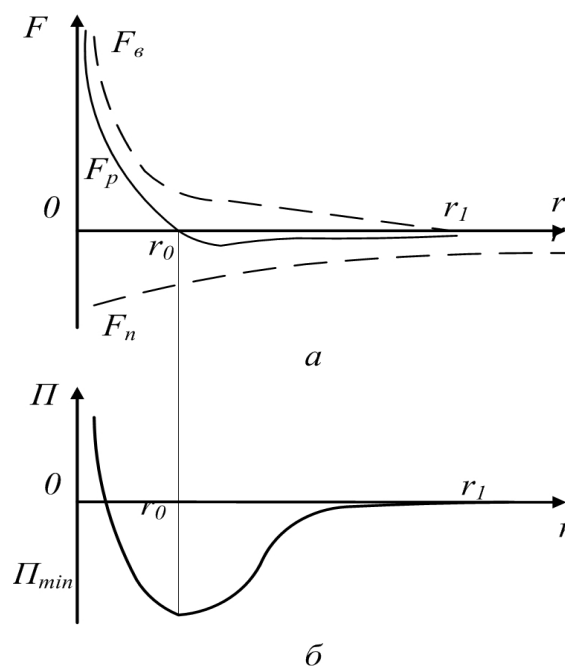


Рис. 5.1

На відстані $r = r_0$ результуюча сила $F = 0$, тобто сили притягання і відштовхування врівноважують одна одну. Таким чином, відстань r_0 відповідає рівноважній відстані між молекулами, на якій би вони знаходилися за умови відсутності теплового руху. При $r < r_0$ переважають сили відштовхування ($F > 0$), при $r > r_0$ – сили притягання ($F < 0$). На відстанях $r > 10^{-9}$ м міжмолекулярні сили взаємодії практично відсутні ($F \approx 0$). Елементарна робота δA сили F при збільшенні відстані між молекулами на dr здійснюється за рахунок зменшення взаємної потенційної енергії молекул, тобто

$$\delta A = Fdr = -d\Pi. \quad (5.1)$$

З аналізу якісної залежності потенційної енергії взаємодії молекул від відстані між ними (рис. 5.1, б) випливає, що коли молекули знаходяться одна від одної на відстані, на якій міжмолекулярні сили взаємодії не діють ($r > r_l$), то $\Pi = 0$. При поступовому зближенні молекул між ними з'являються сили тяжіння ($F < 0$), які здійснюють позитивну роботу ($\delta A = Fdr > 0$). Тоді, згідно з (5.1), потенційна енергія взаємодії зменшується, досягаючи мінімуму при $r = r_0$.

При $r < r_0$ із зменшенням r сили відштовхування ($F > 0$) різко зростають і здійснювана проти них робота негативна ($\delta A = Fdr < 0$). Потенційна енергія починає також різко зростати і стає позитивною. З даної потенційної кривої виходить, що система з двох взаємодіючих молекул у стані стійкої рівноваги ($r = r_0$) має мінімальну потенційну енергією (визначає роботу, яку потрібно зробити проти сил тяжіння для того, щоб роз'єднати молекули, що знаходяться в рівновазі).

Оскільки середня кінетична енергія хаотичного (теплового) руху молекул має порядок kT , то критерієм різних агрегатних станів речовини є співвідношення між величинами $|\Pi_{min}|$ і kT , де Π_{min} – найменша потенційна енергія взаємодії молекул.

Якщо $kT \gg |\Pi_{min}|$, то речовина знаходиться в газоподібному стані,

оскільки інтенсивний тепловий рух молекул перешкоджає з'єднанню молекул, що зближуються до відстані r_0 , тобто ймовірність утворення агрегатів з молекул досить мала.

Якщо $kT \ll |P_{min}|$, то речовина знаходиться у твердому стані, оскільки молекули, притягуючись одна до одної, не можуть віддалитися на значні відстані і коливаються біля положень рівноваги, визначуваної відстанню r_0 .

Якщо $kT \approx P_{min}$, то речовина знаходиться в рідкому стані, оскільки в результаті теплового руху молекули переміщуються у просторі, обмінюючись місцями, але не розходячись на відстані, що перевищують r_0 .

Таким чином, будь-яка речовина залежно від температури може знаходитися в газоподібному, рідкому або твердому агрегатному стані, причому температура переходу з одного агрегатного стану в інший залежить від значення P_{min} для даної речовини. Наприклад, в інертних газів P_{min} мала, а у металів велика, тому при звичайних (кімнатних) температурах вони знаходяться відповідно в газоподібному й твердому станах.

§ 5.2 Рівняння Ван-дер-Ваальса

Рівняння стану реального газу в загальному вигляді має вигляд

$$f(p, V, T) = 0, \quad (5.2)$$

де кожна із змінних є функцією двох інших. Взаємодія молекул реального газу обумовлює відхилення рівняння (5.2) від рівняння Менделєєва-Клапейрона, що описує ідеальний газ.

Голландський фізик Ван-дер-Ваальс у 1873 р. вивів рівняння стану реального газу, вводячи в рівняння Менделєєва-Клапейрона поправки на власний об'єм молекул і сили міжмолекулярної взаємодії.

1. *Врахування власного об'єму молекул.* Наявність сил відштовхування, які протидіють проникненню в зайнятий молекулою об'єм

інших молекул, зводиться до того, що фактичний вільний об'єм, в якому можуть рухатися молекули 1 моля реального газу, буде не V_m , а $V_m - b$, де b – об'єм, займаний самими молекулами.

Об'єм b дорівнює збільшеному вчетверо власному об'єму молекул. Якщо, наприклад, в посудині знаходяться дві молекули, то центр будь-якої з них не може наблизитися до центру іншої молекули на відстань, меншу діаметру d молекули. Це означає, що для центрів обох молекул виявляється недоступним сферичний об'єм радіуса d , тобто об'єм, рівний восьми об'ємам молекули або збільшеному вчетверо об'єму молекули з розрахунку на одну молекулу.

2. *Облік притягання молекул.* Дія сил притягання між молекулами газу приводить до появи додаткового тиску на газ, названого внутрішнім тиском. За обчисленнями Ван-дер-Ваальса, внутрішній тиск обернено пропорційний до квадрата молярного об'єму:

$$p' = \frac{a}{V_m^2}, \quad (5.3)$$

де a – постійна Ван-дер-Ваальса, що характеризує сили міжмолекулярного притягання; V_m – молярний об'єм.

Вводячи обидві поправки і рівняння Менделєєва-Клапейрона, одержимо рівняння Ван-дер-Ваальса для 1 моля газу (рівняння стану реальних газів):

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT. \quad (5.4)$$

Для довільної кількості речовини ν газу рівняння Ван-дер-Ваальса набуде вигляду

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad (5.5)$$

де поправки a і b – постійні для кожного газу величини, визначувані експериментально (записуються рівняння Ван-дер-Ваальса для двох

відомих з досліду станів газу і розв'язуються відносно a і b).

Рівняння Ван-дер-Ваальса, зважаючи на цілий ряд спрощень, є наближеним і кількісно описує властивості реальних газів у області високих температур і низького тиску. Рівняння Ван-дер-Ваальса – не єдине рівняння, що застосовується до опису реальних газів.

§ 5.3 Ізотерми Ван-дер-Ваальса і їх аналіз

Ізотерми Ван-дер-Ваальса – графіки залежності між тиском p і молярним об'ємом V_m при $T = \text{const}$ для реальних газів, визначуваних рівнянням Ван-дер-Ваальса. На рис. 5.2 надані ізотерми Ван-дер-Ваальса для 1 моля газу для п'яти різних температур.

Як впливає з рисунка, при високих температурах ($T > T_k$) ізотерма Ван-дер-Ваальса близька до ізотерми ідеального газу. При температурі T_k на ізотермі спостерігається тільки одна точка перегину K , в ній дотична до кривої паралельна осі абсцис. Ізотерму, що проходить через точку K – критичну точку, називають критичною. Відповідні критичній точці об'єм V_k і тиск p_k називають також критичними. Стан з критичними параметрами (p_k, V_k, T_k) називають критичним станом.

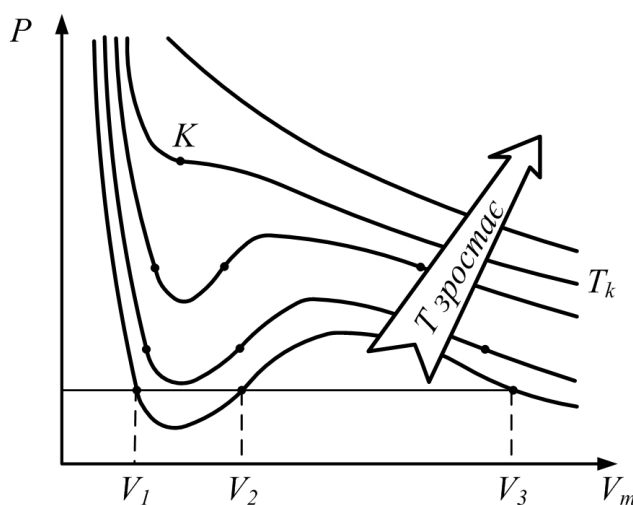


Рис. 5.2

При температурах нижчих за критичну ($T < T_k$) спостерігаються хвилеподібні ділянки. Крім того, при $T < T_k$ є стани, в яких кожному тиску

відповідають три точки ізотерми (три різні об'єми). З підвищенням температури ці точки зближуються і при $T = T_k$ зливаються в одну – точку K .

Перетворюючи рівняння Ван-дер-Ваальса (5.4) до вигляду

$$pV_m^3 (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0, \quad (5.6)$$

одержали рівняння третього ступеня щодо молярного об'єму V_m . Залежно від числових значень це рівняння може мати або три дійсні корені, або один і два комплексних, причому фізичний сенс мають тільки дійсні позитивні корені. Першому випадку відповідають ізотерми Ван-дер-Ваальса при $T < T_k$, другому – ізотерми при $T > T_k$.

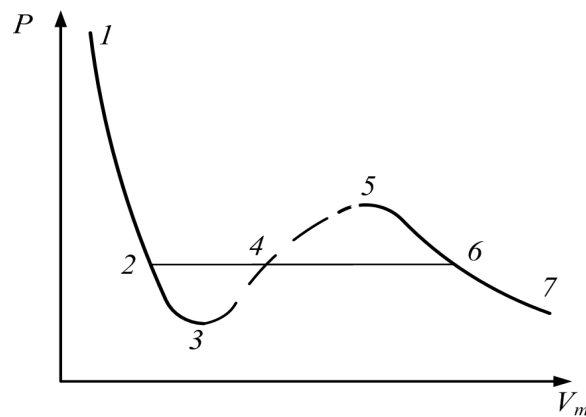


Рис. 5.3

Розглянемо одну з ізотерм Ван-дер-Ваальса при температурі $T < T_k$ (рис. 5.3). На ділянках 1–3 і 5–7 при зменшенні об'єму V_m тиск зростає, що природно. На ділянці 3–5 стиснення речовини приводить до зменшення тиску; практика ж показує, що такі стани у природі не здійснюються. Наявність ділянки 3–5 означає, що при поступовій зміні об'єму речовина не може залишатися весь час у вигляді однорідного середовища; в деякий момент повинна наступити стрибкоподібна зміна станів і розпад речовини на дві фази. Таким чином, дійсна ізотерма матиме вигляд ламаної лінії 7–6–2–1. Частина 6–7 відповідає газоподібному стану, а частина 2–1 – рідкому. У станах, відповідних горизонтальній ділянці ізотерми 6–2, спостерігається рівновага рідкої і газоподібної фаз речовини. Речовину в газоподібному стані при температурі нижче за критичну називають *парою*,

а *пару*, що знаходиться в рівновазі з своєю рідиною, – *насиченою*.

Щоб знайти критичні параметри, їх значення підставимо в рівняння (5.6), опускаючи для простоти символ «*m*»:

$$p_K V^3 - (RT_K + p_K b) V^2 + a V - ab = 0. \quad (5.7)$$

Як відомо з алгебри, це рівняння можна переписати у вигляді

$$p_K (V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0,$$

де V_1, V_2, V_3 – рішення рівняння (5.7). У критичній точці всі три корені співпадають і дорівнюють V_K , тому

$$p_K (V - V_K)^3 = p_K (V^3 - 3V^2 V_K + 3V V_K^2 - V_K^3) = 0. \quad (5.8)$$

Оскільки рівняння (5.7) і (5.8) тотожні, то в них мають бути рівні коефіцієнти при невідомих у відповідних ступенях. Тому можна записати

$$p_K V_K^3 = ab, \quad 3p_K V_K^2 = a, \quad p_K V_K = RT_K + p_K b.$$

Вирішуючи одержані рівняння, знайдемо

$$V_K = 3b, \quad p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}. \quad (5.9)$$

Якщо крайні точки горизонтальних ділянок сімейства ізоTERM на рис. 5.2 з'єднати, то вийде колоколоподібна крива (рис. 5.4), що обмежує область двофазних станів речовини. Ця крива і критична ізоTERMA ділять діаграму p, V_m під ізоTERMOЮ на три області: під колоколоподібною кривою розташовується область двофазних станів (рідина і насичена пара), зліва від неї знаходиться область рідкого стану, а справа – область пари.

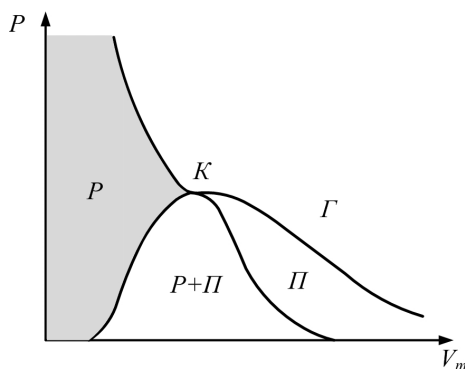


Рис. 5.4

Пара відрізняється від решти газоподібних станів тим, що при

ізотермічному стисненні зазнає процес зріджування. Газ же при температурі вище за критичну не може бути перетворений на рідину при жодному тиску.

§ 5.4 Внутрішня енергія реального газу

Внутрішня енергія реального газу є сумою кінетичної енергії теплового руху молекул і потенційної енергії міжмолекулярної взаємодії молекул. Розглянемо 1 моль газу. Кінетична енергія теплового руху, якщо C_V не залежить від температури (не враховуються коливальні ступені свободи), дорівнює $C_V T$. Потенціальна енергія реального газу обумовлена силами притягання і рівна роботі, яку треба витратити проти сил притягання для того, щоб розвести молекули на нескінченно велику відстань, коли вони не взаємодіють. Оскільки тиск за рахунок тяжіння між молекулами реального газу – це $\frac{a}{V_m^2}$, потенціальна енергія

$$U_m = \int_{\infty}^{V_m} \frac{a}{V_m^2} dV_m = -\frac{a}{V_m}, \quad (5.10)$$

де нижня межа інтеграції обирається з умови рівності нулю при ній потенційної енергії.

Таким чином, внутрішня енергія 1 моля реального газу

$$U_m = C_V T - \frac{a}{V_m} \quad (5.11)$$

росте з підвищенням температури і збільшенням об'єму. Звичайно, внутрішня енергія кількості речовини ν буде в ν раз більше. Якщо газ розширюється без теплообміну з навколишнім середовищем (адіабатний процес, тобто $dQ = 0$) і не здійснює зовнішньої роботи ($\delta A = 0$), то на підставі першого закону термодинаміки одержимо, що

$$U_1 = U_2.$$

Отже при адіабатному розширенні без здійснення зовнішньої роботи внутрішня енергія газу не змінюється. Ця рівність для ідеального газу означала б незмінність температури при адіабатному розширенні. У випадку реального газу (для 1 моля)

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}, \quad U_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}, \quad (5.12)$$

тому

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Оскільки $V_2 > V_1$, то $T_1 > T_2$, тобто реальний газ при адіабатному розширенні без здійснення роботи охолоджується.

§ 5.5 Ефект Джоуля-Томсона

Зміну температури реального газу в результаті його адіабатного розширення (*адіабатного дроселювання* – повільного проходження газу під дією перепаду тиску крізь *дросель*: наприклад, пористу перегородку) називають ефектом Джоуля-Томсона.

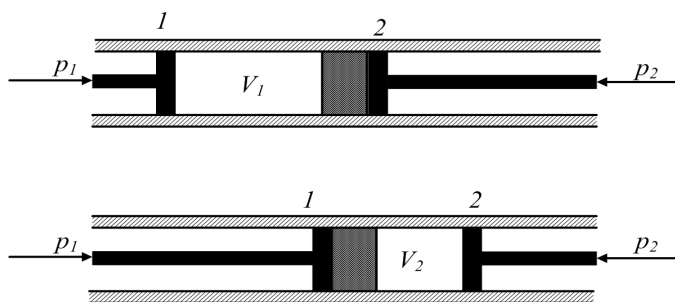


Рис. 5.5

Принципова схема дослідів Джоуля-Томсона подана на рис. 5.5. У теплоізованих трубці з пористою перегородкою знаходяться два поршні, які можуть переміщуватися без тертя. Спочатку зліва від перегородки газ під поршнем 1 знаходиться під тиском p_1 і займає об'єм V_1 при температурі T_1 а справа газ відсутній (поршень 2 присунутий до

перегородки). Після проходження газу через пористу перегородку в правій частині газ характеризується параметрами p_2 , V_2 , T_2 . Тиски p_1 і p_2 підтримуються постійними ($p_1 > p_2$). Розширення газу відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем (адіабатно), тому згідно з першим законом термодинаміки

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A = 0. \quad (5.13)$$

Зовнішня робота, яка здійснюється газом, складається з позитивної роботи при русі поршня 2 ($A_2 = p_2 V_2$) і негативної при русі поршня 1 ($A_1 = p_1 V_1$), тобто $\delta A = A_2 - A_1$. Підставляючи вирази для робіт у формулу (5.12), одержимо

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (5.14)$$

Формула (5.14) визначає функцію стану термодинамічної системи, названу ентальпією (*тепловмістом, тепловою функцією*). Таким чином, в досліді Джоуля-Томсона зберігається ентальпія.

Розглянемо 1 моль реального газу. У формулу (5.14) підставимо вираз (5.12) й розраховані з рівняння Ван-дер-Ваальса (5.5) значення $p_1 V_1$ і $p_2 V_2$ (символ « m » опустили) і одержимо

$$T_2 - T_1 = \frac{2a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - b(p_2 - p_1)}{C_V + R} - \frac{ab\left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}\right)}{C_V + R}. \quad (5.15)$$

З (5.15) виходить, що знак різниці ($T_2 - T_1$) залежить від того, яка з поправок Ван-дер-Ваальса відіграє визначальну роль. Проаналізуємо це співвідношення, припускаючи, що $p_2 \ll p_1$ і $V_2 \gg V_1$:

1) $a \approx 0$ – не враховуємо сили притягання між молекулами, а враховуємо тільки розміри самих молекул. Тоді

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-b(p_2 - p_1)}{C_V + R} > 0,$$

тобто газ в даному випадку нагрівається;

2) $b \approx 0$ – не враховуємо розмірів молекул, а враховуємо тільки сили

притягання між молекулами. Тоді

$$T_2 - T_1 \approx \frac{2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)}{C_V + R} < 0;$$

тобто газ в даному випадку охолоджується;

3) враховуємо обидві поправки. Підставивши у вираз (5.15) обчислене з рівняння Ван-дер-Ваальса значення p_1 , маємо

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-\frac{2a}{V_1} + bp_1}{C_V + R} + \frac{\frac{ab}{V_1^2}}{C_V + R} = \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{C_V + R} V_1, \quad (5.16)$$

тобто знак різниці температур залежить від значень початкового об'єму V_1 і початкової температури T_1 . Ефект Джоуля-Томсона називають позитивним, якщо газ у процесі дроселювання охолоджується ($\delta T < 0$), і негативним, якщо газ нагрівається ($\delta T > 0$).

Залежно від умов дроселювання для одного і того ж газу ефект Джоуля-Томсона може бути як позитивним, так і негативним. Температуру, при якій (для даного тиску) відбувається зміна знаку ефекту Джоуля-Томсона, називають температурою інверсії. Її залежність від об'єму одержимо, прирівнявши вираз (5.16) нулю:

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V} \right). \quad (5.17)$$

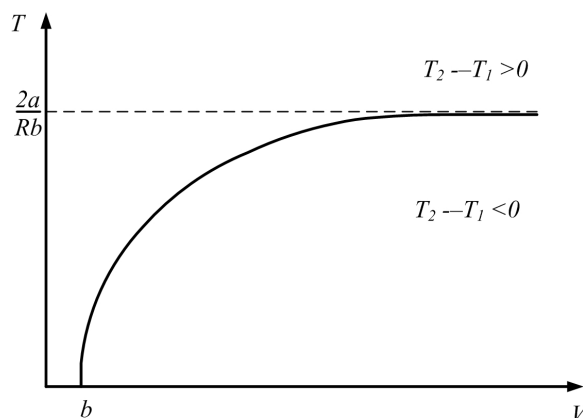


Рис. 5.6

Крива, визначена рівнянням (5.17), – крива інверсії – наведена на

рис. 5.6. Область вище за цю криву відповідає негативному ефекту Джоуля-Томсона, нижче – позитивному. Відзначимо, що при великих перепадах тиску на дроселі температура газу змінюється значно. Так, при дроселюванні від 20 до 0,1 МПа і початковій температурі 17 °С повітря охолоджується на 35 °С.

Ефект Джоуля-Томсона обумовлений відхиленням газу від ідеальності. Насправді, для 1 моля ідеального газу $pV_m = RT$, тому вираз (5.14) набуде вигляду

$$C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2,$$

звідки випливає, що $T_1 = T_2$.

Задача 1. Яку температуру T має $m = 3,5$ г кисню, що займає об'єм $V = 90$ см³ при тиску $p = 2,8$ МПа? Газ розглядати як: 1) ідеальний; 2) реальний.

1) З рівнянь Менделєєва-Клапейрона і Ван-дер-Ваальса:

$$T = \frac{pVM}{mR} = \frac{2,8 \cdot 10^6 \cdot 90 \cdot 10^{-6} \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31} = 277 \text{ K}.$$

$$T = \frac{\left(p + \frac{m^2 a}{M^2 V^2} \right) \left(V - \frac{m}{M} b \right) M}{mR}.$$

Параметри a і b маємо з формул (5.9):

$$a = \frac{27T_K^2 R^2}{64 p_K} = 0,136 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2;$$

$$b = \frac{T_K R}{8 p_K} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

Отже

$$T = \frac{\left(2,8 \cdot 10^6 + \frac{(3,5)^2 \cdot 0,136}{(32 \cdot 90 \cdot 10^{-6})^2} \right) \left(90 \cdot 10^{-6} - \frac{3,5 \cdot 3,16 \cdot 10^{-5}}{32} \right) \cdot 32}{3,5 \cdot 8,31} = 286 \text{ K}.$$

Розділ 6

ВЛАСТИВОСТІ ПАРИ, РІДИНИ Й ТВЕРДОГО ТІЛА

§ 6.1 Фаза, агрегатні стани, фазові переходи

Розглядаючи ізотерми Ван-дер-Ваальса, ми бачили, що частина ізотерми відповідала газоподібному стану, а частина – рідкому стану. Сукупність однорідних частин, на які розпадається система, називають фазами. Фаза – термодинамічно рівноважний стан речовини, що відрізняється за фізичними властивостями від інших можливих рівноважних станів тієї ж речовини. Якщо, наприклад, у закритій судині знаходиться вода, то ця система є *двофазною*: рідка фаза – вода; газоподібна фаза – суміш повітря з *водяними парами*. Якщо у воду кинути шматочки льоду, то ця система стане трифазною, з'явився лід, який є твердою фазою. Часто поняття «фаза» застосовують в сенсі агрегатного стану, але треба враховувати, що воно ширше, ніж поняття «агрегатний стан».

Агрегатні стани – стани однієї і тієї ж речовини, переходи між якими супроводжуються стрибкоподібною зміною її фізичних властивостей. Речовина може бути в трьох агрегатних станах: *твердому*, *рідкому* і *газоподібному* (іноді називають ще четвертий стан – *плазму*). В межах одного агрегатного стану речовина може знаходитися в декількох фазах, що відрізняються за своїми властивостями, складом і будовою (лід, наприклад, зустрічається в п'яти різних модифікаціях – фазах).

Перехід речовини з однієї фази в іншу – *фазовий перехід* – завжди пов'язаний з якісними змінами властивостей речовини. Прикладом фазового переходу можуть служити зміни агрегатного стану речовини або переходи, пов'язані із змінами у складі, будові й властивостях речовини (наприклад, перехід кристалічної речовини з однієї модифікації в іншу).

Розрізняють фазові переходи двох типів. *Фазовий перехід I роду*

(наприклад, плавлення, кристалізація) супроводжується поглинанням або виділенням теплоти, названої *теплотою фазового переходу*. Фазові переходи I роду характеризуються постійністю температури протягом процесу, зміною ентропії і об'єму. І це легко пояснити. Наприклад, при плавленні тілу треба передати деяку кількість теплоти, щоб забезпечити руйнування кристалічних ґраток. Теплота, що підводиться при плавленні, йде не на нагрів тіла, а на розрив міжатомних зв'язків, тому плавлення протікає при постійній температурі. У подібних переходах – з більш впорядкованого кристалічного стану в менш впорядкований рідкий стан – ступінь безладу збільшується, тобто відповідно до другого закону термодинаміки цей процес пов'язаний із зростанням ентропії системи. Якщо перехід відбувається у зворотному напрямі (кристалізація), то система теплоту виділяє.

Фазовий перехід II роду – перехід, не пов'язаний з поглинанням або виділенням теплоти і зміною об'єму. Ці переходи характеризуються постійністю об'єму і ентропії, але стрибкоподібною зміною теплоємності.

Прикладами фазових переходів II роду є: перехід феромагнітних речовин (заліза, нікелю) при визначених тиску і температурі в парамагнітний стан; перехід металів і деяких сплавів при дуже низьких температурах в надпровідний стан, що характеризується стрибкоподібним зменшенням електричного опору до нуля; перетворення звичайного рідкого гелію (гелію I) при $T = 2,9$ К в іншу рідку модифікацію (гелій II), що має властивість надтекучості.

§ 6.2 Випаровування, сублімація, конденсація, плавлення і кристалізація

У рідинах і твердих тілах при будь-якій температурі є певна частина молекул, кінетична енергія теплового руху яких достатня для подолання потенціальної енергії взаємодії, і вони можуть відірватися від поверхні

рідини або твердого тіла і перейти в навколишній простір. Це явище для рідини називають *випаровуванням* (або *пароутворенням*), для твердих тіл – *сублімацією*.

Випаровування відбувається при будь-якій температурі, але його інтенсивність з підвищенням температури зростає. При випаровуванні температура рідини знижується, оскільки її покидають молекули з найбільшою кінетичною енергією. Так, після купання, коли вода випаровується з поверхні тіла, нам стає холодніше.

Швидкість випаровування залежить від температури, площі вільної поверхні рідини, атмосферного тиску. Крім того, за однакових зовнішніх умов різні рідини випаровуються неоднаково. Наприклад, налиті на скляну пластинку ефір, спирт, вода і масло випаровуються в такому порядку: спочатку зникне ефір, потім спирт, далі вода і тільки потім масло.

Разом з процесом випаровування відбувається компенсуючий його процес *конденсації* пари в рідину. Якщо число молекул, що покидають рідину за одиницю часу через одиницю поверхні, дорівнює числу молекул, що переходять з пари в рідину, то настає *динамічна рівновага* між процесами випаровування і конденсації.

Для більшості твердих тіл процес сублімації при звичайних температурах незначний і тиск пари над поверхнею твердого тіла малий; він збільшується з підвищенням температури. Інтенсивно сублімують такі речовини, як нафталін, камфора, що виявляється за різким, властивим їм запахом. Особливо інтенсивно сублімація відбувається у вакуумі, що використовується для виготовлення дзеркал. Відомий приклад сублімації – перетворення льоду в пару – мокра білизна висихає на морозі.

Якщо тверде тіло нагрівати, то його *внутрішня енергія* (складається з енергії коливань частинок у вузлах ґраток і енергії взаємодії цих частинок) зростає. При підвищенні температури амплітуда коливань частинок збільшується до тих пір, поки кристалічні ґратки не почнуть руйнуватися, – тверде тіло плавиться. На рис. 6.1, *a* зображена залежність $T(Q)$, де Q –

кількість теплоти, яку одержує тіло при плавленні. У міру надання твердому тілу теплоти його температура підвищується, а при температурі плавлення $T_{пл}$ починається перехід тіла з твердого стану в рідкий. Температура $T_{пл}$ залишається постійною до тих пір, поки весь кристал не розплавиться, і тільки тоді температура рідини знову почне підвищуватися.

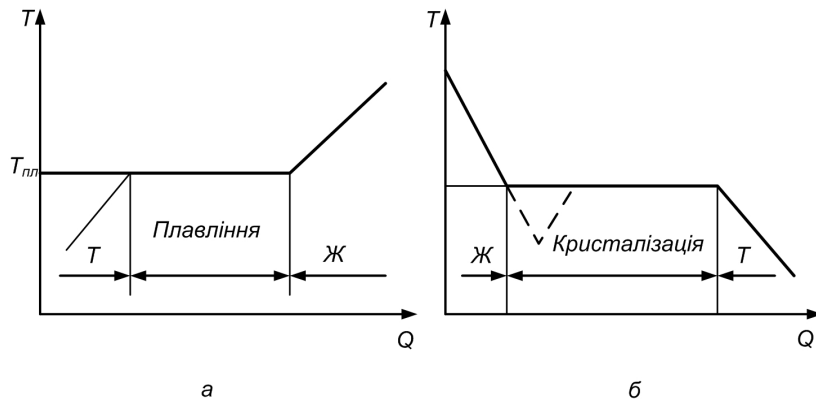


Рис. 6.1

Нагрівання твердого тіла до $T_{пл}$ ще не переводить його в рідкий стан, оскільки енергія частинок речовини має бути достатньою для руйнування кристалічних ґраток. У процесі плавлення теплота, що передається речовині, йде на здійснення роботи з руйнування ґраток, тому $T_{пл} = const$ до розплавлення всього кристала. Потім теплота, що підводиться, знову піде на збільшення енергії руху частинок рідини і її температура почне підвищуватися. Кількість теплоти, необхідну для розплавлення 1 кг речовини, називають питомою теплотою плавлення.

Якщо рідину охолоджувати, то процес протікає у зворотному напрямку (рис. 6.1, б; Q' – кількість теплоти, яку віддає тіло при кристалізації): спочатку температура рідини знижується, потім при постійній температурі, рівній $T_{пл}$, починається *кристалізація*, після її завершення температура кристала продовжує зменшуватися.

Для кристалізації речовини необхідна наявність так званих *центрів кристалізації* – кристалічних зародків, якими можуть бути не тільки кристали речовини, що утворюються, але й домішки, а також пил, сажа, тощо. Наприклад, всім відомо, що коли починається сніг, стає тепліше. Це

відбувається як раз тому, що водяна пара, яка завжди є у повітрі, починає кристалізуватися на додаткових центрах кристалізації – на падаючих частинках снігу. Отже при цьому виділяється деяка кількість тепла.

Відсутність центрів кристалізації в чистій рідині стримує утворення мікроскопічних кристалів, і речовина, залишаючись в рідкому стані, охолоджується до температури, меншої температури кристалізації, при цьому утворюється *переохолоджена рідина* (на рис. 6.1, б їй відповідає штрихова лінія). При сильному переохолодженні починається спонтанне утворення центрів кристалізації і речовина кристалізується досить швидко.

§ 6.3 Діаграма стану і її аналіз

Діаграма станів – геометричне зображення фазових перетворень, де в координатах p , T задається залежність між температурою фазового переходу і тиском у вигляді кривих випаровування (КВ), плавлення (КП) і сублімації (КС), що розділяє поле діаграми на три області, відповідні умовам існування твердої (Т), рідкої (Р) і газоподібної (Г) фаз (рис. 6.2).

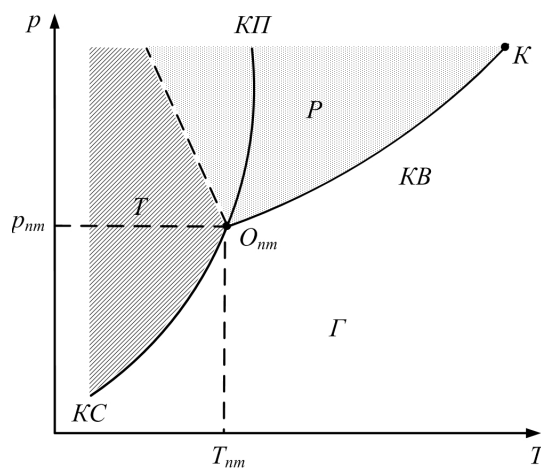


Рис. 6.2

Криві на діаграмі називають *кривими фазової рівноваги*. Кожна точка на них відповідає умовам рівноваги двох співіснуючих фаз: КП – твердого тіла і рідини, KB – рідини і газу, КС – твердого тіла і газу. Точку, в якій перетинаються криві фазової рівноваги і яка, отже, визначає умови (температуру T_{nm} і тиск p_{nm}) одночасного рівноважного співіснування трьох

фаз речовини, називають *потрійною точкою*. Кожна речовина має одну потрійну точку. Координати потрійної точки води: $T = 273,16 \text{ K}$ (або $t = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$). Потрійна точка води – реперна точка для побудови термодинамічної температурної шкали.

Розрахунок кривої рівноваги двох фаз однієї речовини проводять за *рівнянням Клапейрона-Клаузіуса*, згідно з яким похідна від рівноважного тиску по температурі дорівнює

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}, \quad (6.1)$$

де L – теплота фазового переходу; $(V_2 - V_1)$ – зміна об'єму речовини під час переходу його з першої фази в другу; T – температура переходу (процес ізотермічний).

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса дозволяє визначити нахили кривих рівноваги. Оскільки L і T позитивні, нахил задається знаком $V_2 - V_1$. При випаровуванні рідин і сублімації твердих тіл об'єм речовини завжди зростає, тому згідно з (6.1), $\frac{dp}{dT} > 0$, отже, в цих процесах підвищення

температури приводить до збільшення тиску, і навпаки. Так само і для плавлення більшості речовин, для яких зростання тиску приводить до підвищення температури плавлення (суцільна КП на рис. 6.2). Однак для деяких речовин (H_2O , Ge, чавун, тощо) об'єм рідкої фази менше за об'єм твердої фази, тобто $\frac{dp}{dT} < 0$, тому для них збільшення тиску супроводжується зниженням температури плавлення (штрихова лінія на рис. 6.2).

Діаграма стану, що будується на основі експериментальних даних, дозволяє судити, в якому стані знаходиться дана речовина за визначених p і T , а також які фазові переходи відбуватимуться при тому чи іншому процесі. Наприклад, за умов, відповідних точці 1 (рис. 6.3), речовина знаходиться у твердому стані, точці 2 – в газоподібному, а точці 3 –

одночасно в рідкому й газоподібному станах.

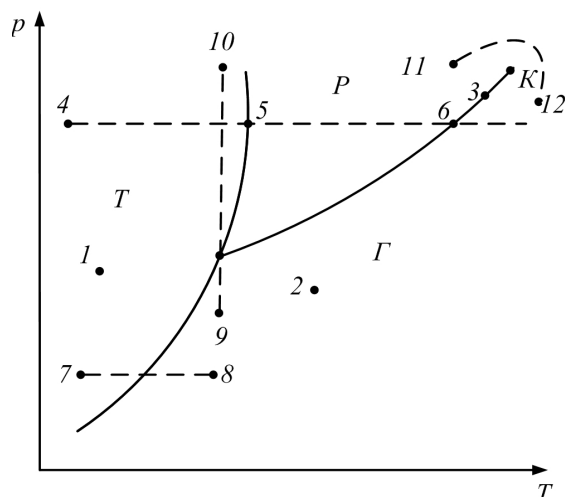


Рис. 6.3

Припустимо, що речовина в твердому стані, відповідному точці 4, піддається ізобарному нагріванню, зображеному на діаграмі стану горизонтальною штриховою прямою 4–5–6. З рисунка видно, що при температурі, відповідній точці 5, речовина плавиться, при вищій температурі, відповідній точці 6, починає перетворюватися на газ.

Якщо ж речовина знаходиться у твердому стані, відповідному точці 7, то при ізобарному нагріванні (штрихова пряма 7–8) кристал перетворюється на газ, минувши рідку фазу. Речовина із стану, відповідного точці 9, при ізотермічному стисненні (штрихова пряма 9–10) пройде наступні три стани: газоподібний-рідкий-кристалічний.

На діаграмі станів (див. рис. 6.2 і 6.3) видно, що крива випаровування закінчується у критичній точці K . Тому можливий *безперервний* перехід речовини з рідкого стану в газоподібний і назад в обхід критичної точки без перетину кривої випаровування (перехід 11–12 на рис. 6.3), тобто такий перехід, який не супроводжується фазовими перетвореннями. Це можливо завдяки тому, що відмінність між газом і рідиною є кількісною (обидва ці стани, наприклад, є ізотропними).

Перехід же кристалічного стану (характеризується анізотропією) в рідкий або газоподібний може бути тільки стрибкоподібним (в результаті фазового переходу), тому криві плавлення і сублімації не можуть

обриватися, як це має місце для кривої випаровування у критичній точці. Крива плавлення йде в нескінченність, а крива сублімації – в точку, де $p = 0$ і $T = 0$ К.

§ 6.4 Властивості рідин. Поверхневий натяг

Рідина – агрегатний стан речовини, проміжний між газоподібним і твердим. Рентгеноструктурний аналіз рідин також підтвердив, що характер розташування частинок рідини проміжний між газом і твердим тілом. У рідинах спостерігається *ближній порядок* в розташуванні частинок, тобто їх впорядковане розташування на відстанях, порівнянних з міжатомними, і взагалі, дуже малі відстані між частинками. Для частинок рідини характерна велика рухливість. Ці чинники обумовлюють те, що рідини (подібно до твердих тіл) мають малу стисливість і легко (на відміну від твердих тіл) змінюють форму.

Оскільки молекули рідини розміщуються впритул одна до одної, то густина рідини набагато більша за густину газів (відстань між молекулами газу в сотні разів перевищує розміри самих молекул).

Кожна молекула рідини протягом деякого часу коливається біля певного положення рівноваги, після чого стрибком переходить в нове положення, віддалене від початкового на відстань порядку міжатомного. Таким чином, молекули рідини поволі переміщуються по всій масі рідини і *дифузія відбувається набагато повільніше*, ніж в газах. З підвищенням температури рідини інтенсивність коливального руху різко збільшується, зростає рухливість молекул, що, в свою чергу, є причиною зменшення в'язкості рідини.

Рідинам властивий *поверхневий натяг*. Він обумовлений тим, що молекули поверхневого шару відчувають дещо іншу силу міжмолекулярної взаємодії, ніж молекули, які знаходяться всередині об'єму рідини. Насправді, молекула всередині рідини з усіх боків рівномірно оточена

іншими молекулами, тому діючі на неї сили в середньому компенсуються. Таким чином, результуюча сила, що діє на молекулу всередині рідини з боку інших молекул, дорівнює нулю. Густина газоподібного середовища значно менша за густину рідини, тому молекула в приповерхневому шарі менше притягується в бік молекул газу і більше – в бік молекул рідини. Отже рівнодіюча сил, прикладених до кожної молекули поверхневого шару, нулю не дорівнює і направлена всередину. Молекули поверхневого шару рідини під дією результуючої сили втягуються всередину рідини, і число молекул, що знаходяться на поверхні, зменшується до тих пір, поки вільна поверхня рідини не виявиться мінімально можливою.

Під дією поверхневого натягу рідина (за відсутності інших сил) приймає форму кулі (при заданому об'ємі це геометричне тіло має найменшу площу поверхні). Спостерігаючи найдрібніші крапельки, зважені в повітрі, можемо побачити, що вони дійсно мають форму куль, але дещо неідеальних через дію сил земного тяжіння. В умовах невагомості крапля будь-якої рідини (незалежно від її розмірів) має сферичну форму, що доведено в ході експериментів при космічних польотах.

Сумарна енергія частинок рідини складається з енергії їх хаотичного (теплого) руху і потенційної енергії, обумовленої силами міжмолекулярної взаємодії. Для переміщення молекули з глибини рідини в поверхневий шар треба витратити роботу. Ця робота здійснюється за рахунок кінетичної енергії молекул і йде на збільшення їх потенційної енергії. Тому молекули поверхневого шару рідини мають більшу потенційну енергію, ніж молекули всередині рідини. Ця додаткова енергія, яку мають молекули в поверхневому шарі рідини, названа поверхневою енергією, пропорційна площі шару dS :

$$d\Pi = \alpha dS, \quad (6.2)$$

де α – коефіцієнт поверхневого натягу.

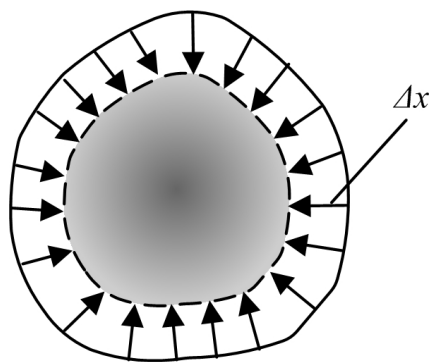


Рис. 6.4

Розглянемо поверхню рідини (рис. 6.4), обмежену замкненим контуром. Під дією сил поверхневого натягу (направлених по дотичній до поверхні рідини і перпендикулярно до ділянки контура, на який вони діють, – сили зображені стрілками) поверхня рідини скоротилася і даний контур скоротився до положення, відміченого на рисунку пунктиром. Сили, які діють з боку виділеної ділянки на ділянки, що граничать з нею, виконують роботу

$$dA = f dl dx,$$

де f – сила поверхневого натягу (на одиницю довжини контура), що діє на одиницю довжини контура поверхні рідини.

З рис. 6.4 видно, що $dl dx = dS$, зміні площі контура, тобто

$$dA = f dS.$$

Ця робота здійснюється за рахунок зменшення поверхневої енергії, тобто

$$dA = d\Pi.$$

З порівняння двох останніх рівнянь одержуємо

$$f = \alpha, \tag{6.3}$$

тобто коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює силі поверхневого натягу на одиницю довжини контура, що обмежує поверхню.

У табл. 6.1 наведені значення α для деяких речовин (Н/м).

Таблиця 6.1 – Коефіцієнти поверхневого натягу рідин

Ефір	Ацетон	Бензол	Гліцерин	Вода	Ртуть
$1,71 \cdot 10^{-2}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^{-2}$	$6,57 \cdot 10^{-2}$	$7,27 \cdot 10^{-2}$	$4,65 \cdot 10^{-1}$

Поверхневий натяг залежить від домішок, наявних в рідині. Наприклад, наявність у воді найменшої кількості *поверхнево-активних* речовин (спирт, нафта, тощо) зменшує її коефіцієнт поверхневого натягу. Найбільш відомою поверхнево-активною речовиною по відношенню до води є мило. Воно зменшує її коефіцієнт поверхневого натягу приблизно з $7,5 \cdot 10^{-2}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Деякі речовини (цукор, сіль), навпаки, збільшують коефіцієнт поверхневого натягу. Це пояснюється тим, що їх молекули взаємодіють з молекулами рідини сильніше, ніж молекули рідини між собою. Наприклад, якщо посолити мильний розчин, то у поверхневий шар рідини виштовхується молекул мила більше, ніж у прісній воді. У миловареній техніці мило «висолюється» цим способом з розчину.

§ 6.5 Змочування. Капілярні явища

Змочування – явище, що виникає при контакті рідини з поверхнею твердого тіла, в результаті якого вільна поверхня рідини скривлюється. Так, крапля води розтікається на склі (рис. 6.5, *а*), тоді як ртуть на тій же поверхні утворює сплюснуту краплю (рис. 6.5, *б*). У першому випадку говорять, що рідина *змочує* тверду поверхню, в другому – *не змочує* її. Змочування залежить від характеру сил, що діють між молекулами поверхневих шарів приведених до контакту середовищ.

Явище змочування характеризує *краєвий кут* θ – кут між дотичними до поверхні рідини і твердого тіла. Рідина *змочує* тверде тіло, якщо *крайовий кут гострий* (див. рис. 6.5, *а*):

$$0 < \theta < \frac{\pi}{2}.$$

Вода змочує скло. Сили тяжіння між молекулами рідини і твердого тіла тут більші, ніж між молекулами самої рідини, і рідина прагне збільшити поверхню контакту з твердим тілом.

Рідина *не* змочує тверде тіло, якщо *крайовий кут тупий* (див. рис. 6.5, б):

$$\frac{\pi}{2} < \theta < \pi.$$

Ртуть не змочує скло. Сили тяжіння між молекулами рідини і твердого тіла в цьому разі менші, ніж між молекулами рідини, і рідина прагне зібратися в кулю.

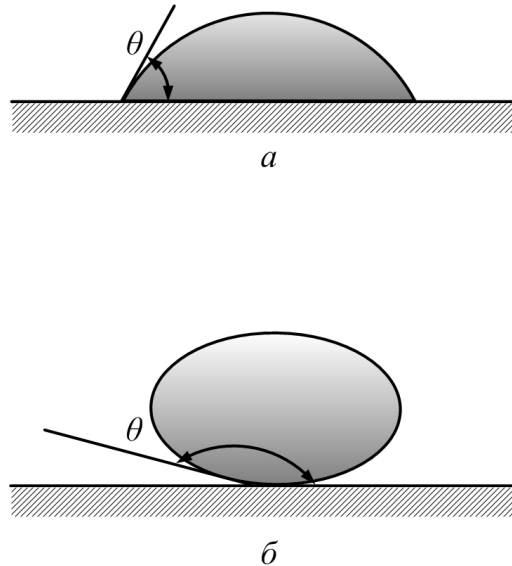


Рис. 6.5

При $\theta = 0$ має місце *повне змочування*: рідина розтікається по поверхні твердого тіла, покриваючи його тонкою плівкою. При $\theta = \pi$ має місце *повне незмочування*: рідина стягується в кульову краплю, маючи лише одну точку дотику. Звичайно, обидва випадки – дещо ідеалізовані, бо фізично неможливі нескінченно тонкі плівки і контакт двох тіл розміром з математичну, нескінченно малу точку. Але дуже близькими до наведених визначень можна вважати реальні приклади, такі як, відповідно, гас на поверхні скла і крапля води на поверхні парафіну. Неідеальністю наведених прикладів можна знехтувати.

Змочування і незмочування – поняття *відносні*: рідина, що змочує

одну тверду поверхню, не змочує іншу. Наприклад, вода змочує скло, але не змочує парафін, ртуть не змочує скло, але змочує чисті поверхні металів.

На явищі змочування ґрунтується, наприклад, метод збагачення, флотації руди, – відокремлення руди від порожньої породи. Дрібно роздроблену руду збовтують в рідині, яка змочує порожню породу і що не змочує руду. Через цю суміш продувається повітря, а потім вона відстоюється. При цьому змочені рідиною частинки породи опускаються на дно, а крупинки мінералів «прилипають» до бульбашок повітря і спливають на поверхню рідини.

Якщо помістити один кінець вузької трубки (*капіляр*) у широку посудину, наповнену рідиною, то внаслідок змочування або незмочування рідиною стінок капіляра кривизна поверхні рідини в капілярі стає значною. Якщо рідина змочує матеріал капіляра, то всередині його поверхня рідини – *меніск* – має увігнуту форму (рис. 6.6, *а*), а рівень рідини всередині капіляра вище відкритої поверхні. Якщо рідина не змочує матеріал капіляра, то меніск має опуклу форму (рис. 6.6, *б*) а рівень рідини всередині капіляра нижче відкритої поверхні.

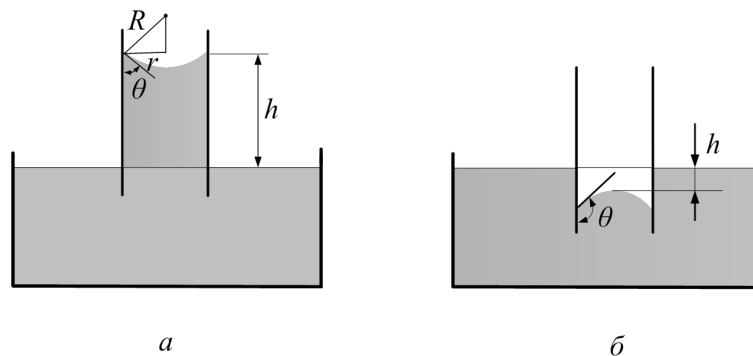


Рис. 6.6

Під увігнутою поверхнею рідини з'явиться негативний надмірний тиск, у результаті рідина в капілярі піднімається, оскільки під плоскою поверхнею рідини в широкій посудині надмірного тиску немає. Якщо рідина не змочує стінки капіляра, то позитивний надмірний тиск приведе до опускання рідини в капілярі. Явища зміни висоти рівня рідини в

капілярах називають *капілярними явищами*.

Рідина в капілярі піднімається або опускається на таку висоту h , при якій тиск стовпа рідини (*гідростатичний тиск*) ρgh врівноважується надмірним тиском $\Delta\pi$:

$$\Delta\pi = \rho gh. \quad (6.4)$$

Надмірний тиск створюється силами поверхневого натягу:

$$\Delta\pi = \frac{F}{S} = \frac{\alpha \cdot 2\pi r \cdot \cos \theta}{\pi r^2} = \frac{2\alpha \cdot \cos \theta}{r},$$

r – радіус капіляра, а косінус з’являється тому, що маємо спроектувати силу на вертикальну вісь. Отже висота підйому рідини (опускання в разі від’ємних значень) в капілярі може бути обчислена за формулою

$$h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho gr}. \quad (6.5)$$

З цієї формули виходить, що висота підйому стовпа рідини в капілярі визначається як властивостями рідини, так і радіусом r капіляра.

Капілярні явища відіграють велику роль у природі й техніці. Наприклад, вологообмін у ґрунті й рослинах здійснюється за рахунок підняття води по якнайтонших капілярах. На капілярності засновано дію гніту, вбирання вологи бетоном, тощо.

§ 6.6 Тверді тіла: кристалічні й аморфні

Тверді тіла – агрегатний стан речовин, що характеризуються постійністю форми і об’єму, причому теплові рухи частинок є хаотичними коливаннями відносно положень рівноваги.

Для твердих тіл характерні значні сили міжмолекулярної взаємодії, для них спостерігається так званий *дальній порядок* в розташуванні частинок, тобто їх впорядковане розташування, що поширюється на великі відстані.

Тверді тіла, які мають впорядковане розташування частинок (атомів,

молекул, іонів), що періодично повторюється за всім обсягом, називають *кристалічними тілами* (кристалами). Структуру, для якої характерне регулярне розташування частинок з періодичною повторюваністю у трьох вимірах, називають *кристалічною ґраткою*. Середні рівноважні положення, біля яких частинки здійснюють коливання, називають *вузлами кристалічної ґратки*.

Кристалічні тіла ділять на дві групи: монокристали й полікристали. Монокристали – тверді тіла, частинки яких утворюють єдину кристалічну решітку. Зовнішня форма монокристалів одного виду може бути різною, але кути між відповідними гранями постійні – *закон постійності кутів*, сформульований М.В. Ломоносовим. Монокристалами є більшість мінералів. Крупні природні монокристали зустрічаються рідко (наприклад, лід, сіль, ісландський шпат). Багато монокристалів вирощують штучно.

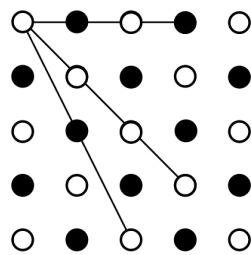


Рис. 6.7

Характерною особливістю монокристалів є анізотропія – залежність фізичних властивостей – пружних, механічних, теплових, електричних, магнітних, оптичних – від напрямку. Це пояснюється тим, що густина розташування частинок кристалічної решітки в різних напрямках неоднакова (рис. 6.7), що й приводить до відмінності властивостей кристалів уздовж цих напрямків.

Тверді тіла, що мають дрібнокристалічну структуру, тобто що складаються з безлічі безладно орієнтованих кристалічних зерен (наприклад, гірські породи, метали, сплави), називають полікристалами. У полікристалах анізотропія спостерігається тільки для окремих дрібних кристалів, але їх різна орієнтація призводить до того, що властивості полікристала по всіх напрямках в середньому *однакові*.

Для аморфних твердих тіл, як і для рідин, характерний *ближній порядок* в розташуванні частинок; у них на відміну від рідин рухливість частинок досить мала. Фізичні властивості аморфних тіл однакові по всіх напрямках (спостерігається *ізотропія* властивостей). Особливістю аморфних тіл є відсутність у них певної точки плавлення, тобто неможливо вказати певну температуру, вище за яку можна було б констатувати рідкий стан, а нижче – твердий. Відомо, що в аморфних тілах з часом може спостерігатися процес кристалізації, наприклад у склі з'являються кристали; воно, втрачаючи пластичність, починає каламутніти і перетворюється на полікристалічне тіло.

Великого поширення набули полімери – органічні аморфні тіла, молекули яких складаються з великого числа однакових довгих молекулярних ланцюжків, сполучених хімічними (валентними) зв'язками. Полімерам властиві міцність і еластичність; деякі полімери витримують розтягування, що в 5-10 разів перевищує їх первинну довжину. Це пояснюється тим, що довгі молекулярні ланцюжки можуть при деформації або згортатися в щільні клубки, або витягуватися у прямі лінії. Еластичність полімерів виявляється тільки в певному інтервалі температур, нижче за який вони стають твердими й крихкими, а вище – пластичними.

До полімерів відносяться як природні (наприклад, крохмаль, білок, каучук, клітковина), так і штучні (наприклад, пластмаса, гума, капрон) речовини.

§ 6.7 Типи кристалічних твердих тіл

Залежно від роду частинок, розташованих у вузлах кристалічної решітки, і характеру сил взаємодії між ними кристали ділять на чотири типи: *іонні, атомні, металеві, молекулярні*.

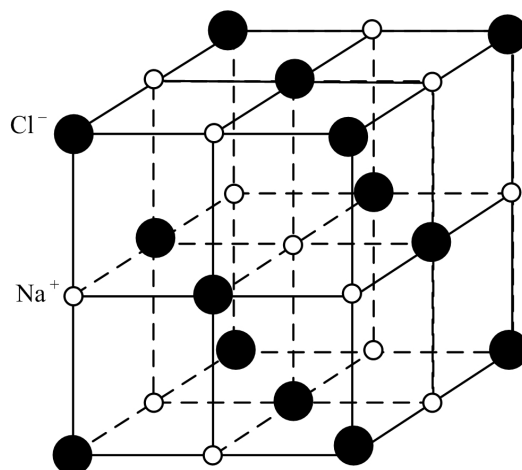


Рис. 6.8

Іонні кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються по черзі іони протилежного знаку (рис. 6.8). Типовими іонними кристалами є більшість галоїдних з'єднань лужних металів (NaCl, CsCl, KBr, тощо), а також оксидів різних елементів (MgO, CaO, тощо). Зв'язок, обумовлений кулонівськими силами тяжіння між різнойменно зарядженими іонами, називають *іонним* (або *гетерополярним*). В іонних решітках не можна виділити окремі молекули: кристал є ніби однією гігантською молекулою.

Атомні кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються нейтральні атоми, що утримуються у вузлах решітки *гомеополярними* або *ковалентними* зв'язками квантовомеханічного походження (у сусідніх атомів узагальнені валентні електрони, найменше зв'язані з атомом). Атомними кристалами є алмаз і графіт (два різні стани вуглецю), деякі неорганічні з'єднання (ZnS, BeO, тощо), а також типові напівпровідники – германій Ge і кремній Si.

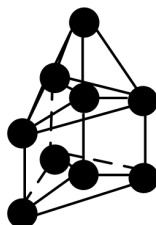


Рис. 6.9

Структура ґратки алмазу наведена на рис. 6.9, де кожен атом вуглецю оточений чотирма такими ж атомами, які розташовуються на однакових відстанях від нього у вершинах тетраедрів.

Валентні зв'язки здійснюються парами електронів, які рухаються по орбітах, що охоплюють обидва атоми, і мають направлений характер: ковалентні сили направлені від центрального атома до вершин тетраедра. На відміну від графіту решітка алмазу не містить плоских шарів, що не дозволяє зрушувати окремі ділянки кристала, тому алмаз є міцним з'єднанням.

Металеві кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються позитивні іони металу. При утворенні кристалічної решітки валентні електрони, досить слабо пов'язані з атомами, відділяються від атомів і колективізуються: вони вже належать не одному атому, як у разі іонного зв'язку, і не парі сусідніх атомів, як у разі гомеоплярного зв'язку, а всьому кристалу в цілому. Таким чином, в металах між позитивними іонами хаотично, подібно до молекул газу, рухаються «вільні» електрони, наявність яких забезпечує хорошу електропровідність металів. Оскільки металевий зв'язок не має направленої дії і позитивні іони решітки однакові за властивостями, метали повинні мати симетрію високого порядку. Дійсно, більшість металів мають кубічну об'ємно-центровану (Li, Na, Do, Rb, Cs) і кубічну гранецентровану (Cu, Ag, Pt, Au) решітки. Найчастіше метали зустрічаються у вигляді полікристалів.

Молекулярні кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються нейтральні молекули речовини, сили взаємодії між якими обумовлені незначним взаємним зсувом електронів в електронних оболонках атомів. Ці сили називають *Ван-дер-ваальсівськими*, оскільки вони мають ту ж природу, що і сили тяжіння між молекулами, що приводять до відхилення газів від ідеальності. Молекулярними кристалами є, наприклад, більшість органічних сполук (парафін, спирт, гума, тощо), інертні гази (Ne, Ar, Kr, Xe) і гази CO₂, O₂, N₂ у твердому стані, лід, а також кристали бромів Br₂ і йоду I₂. Ван-дер-ваальсівські сили досить слабкі, тому молекулярні кристали легко деформуються.

У деяких твердих тілах може здійснюватися декілька видів зв'язку.

Прикладом може служити графіт (гексагональна решітка). Решітка графіту (рис. 6.10) складається з ряду паралельних площин, в яких атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шестикутників. Відстань між площинами більш ніж в два рази перевищує відстань між атомами шестикутника. Плоскі шари пов'язані один з одним ван-дер-ваальсовими силами. У межах шару три валентні електрони кожного атома вуглецю утворюють ковалентний зв'язок з сусідніми атомами вуглецю, а четвертий електрон, залишаючись «вільним», колективізується, але не у всіх гратах, як у разі металів, а в межах одного шару. Таким чином, в даному випадку здійснюються три види зв'язку: гомеополарний і металевий – в межах одного шару; ван-дер-ваальсовий – між шарами. Цим пояснюється м'якість графіту, оскільки його шари можуть ковзати один відносно одного.

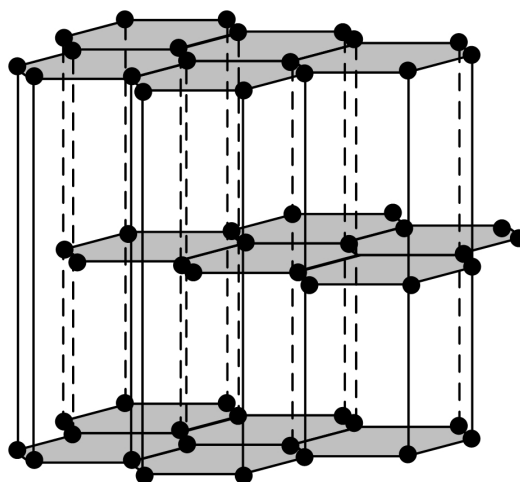


Рис. 6.10

Відмінність в будові кристалічних решіток двох різновидів вуглецю – графіту і алмазу – пояснює відмінність в їх фізичних властивостях: м'якість графіту і твердість алмазу; графіт – провідник електрики, алмаз – діелектрик (немає вільних електронів), тощо.

§ 6.8 Дефекти в кристалах

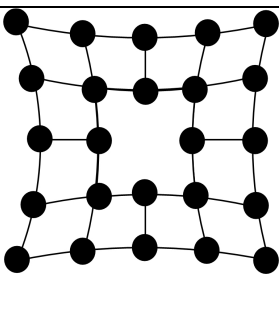
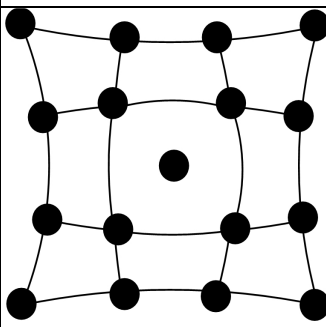
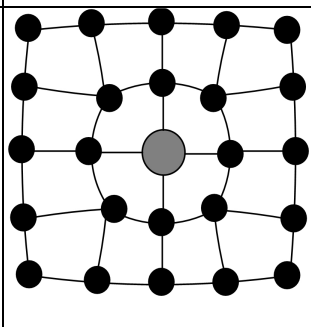
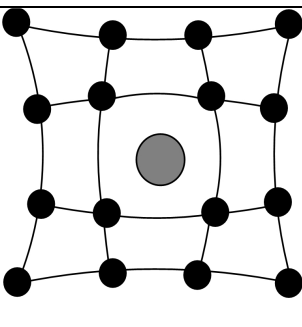
Дефекти кристалічної решітки – будь-які відхилення від строгої періодичності розташування частинок у вузлах кристалічної решітки.

Розглянуті в п. 6.7 ідеальні кристалічні структури спостерігаються тільки в дуже малих об'ємах реальних кристалів.

Дефекти ділять на *макроскопічні*, які з'являються у процесі виникнення і зростання кристалів (наприклад, тріщини, пори, чужорідні макроскопічні включення), і *мікроскопічні*, обумовлені мікроскопічними відхиленнями від періодичності.

Мікродофекти діляться на *точкові* й *лінійні*. Види точкових дефектів і їх опис дано в табл. 6.2. Точкові дефекти порушують тільки ближній порядок у кристалах, не зачіпаючи *дальнього порядку*, – в цьому їх характерна особливість.

Таблиця 6.2 – Точкові дефекти

Вакансії	Міжвузловий атом	Домішковий атом	
			
Відсутність атома у вузлі решітки	Атом, що втрутився у простір між вузлами	Атом домішки, що заміщує атом основної речовини	Атом домішки, що втрутився у простір між вузлами

Лінійні дефекти порушують дальній порядок. Як впливає з дослідів, механічні властивості кристалів значною мірою визначаються дефектами особливого вигляду – дислокаціями. *Дислокації* – лінійні дефекти, що порушують правильне чергування атомних площин.

Дислокації *крайові* й *гвинтові*. Якщо одна з атомних площин обривається всередині кристала, то край цієї площини утворює крайову дислокацію (рис. 6.11, а). У разі гвинтової дислокації (рис. 6.11, б) жодна з атомних площин усередині кристала не обривається, а самі площини лише приблизно паралельні й стуляються одна з одною так, що фактично

кристал складається з однієї атомної площини, зігнутої по гвинтовій поверхні.

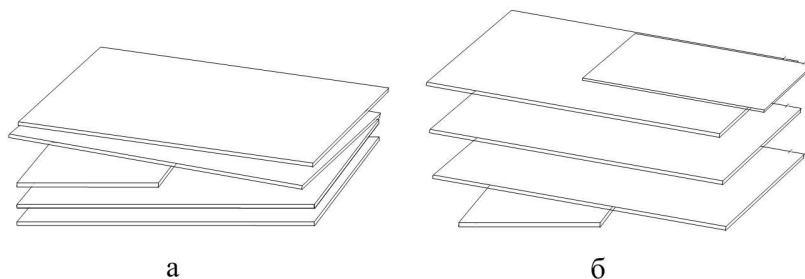


Рис. 6.11

Густина дислокацій (число дислокацій, що припадають на одиницю площі поверхні кристала) для довершених монокристалів складає 10^2 - 10^3см^{-2} , для деформованих кристалів – 10^{10} - 10^{12}см^{-2} . Дислокації ніколи не обриваються, вони або виходять на поверхню, або розгалужуються, тому в реальному кристалі утворюються плоскі або просторові сітки дислокацій.

§ 6.9 Пружні властивості твердих тіл

Всі реальні тверді тіла під дією зовнішніх сил змінюють форму і розміри – відбувається деформація твердого тіла. При деформації відбувається зсув частинок (атомів, іонів, молекул), розташованих у вузлах кристалічної решітки, з положень рівноваги, хоча цьому і перешкоджають сили міжмолекулярної взаємодії. У разі кристалів при деформації шари кристала зрушуються один щодо одного, й при цьому відбувається рух дислокацій.

Деформацію називають пружною, якщо після припинення дії зовнішніх сил тіло приймає первинні розміри й форму. **Деформації**, які зберігаються в тілі після припинення дії зовнішніх сил, називають пластичними (або залишковими). Деформації реального тіла завжди пластичні, оскільки вони після припинення дії зовнішніх сил ніколи

повністю не зникають. Проте якщо залишкові деформації малі, то ними можна знехтувати і розглядати пружні деформації.

Не зважаючи на велику різноманітність можливих деформацій (наприклад, розтягування, стиснення, зрушення, вигин, кручення), вони можуть бути зведені до однорідних: розтягування (стиснення) і зрушення. Деформація розтягування (стиснення) характеризується *відносним подовженням*:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}. \quad (6.6)$$

При $\varepsilon > 0$ має місце подовження, при $\varepsilon < 0$ – стиснення.

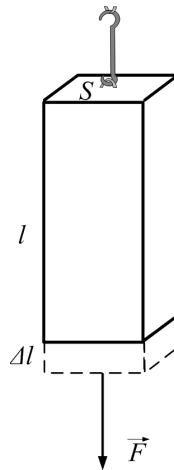


Рис. 6.12

З експериментальних даних виходить, що при малих деформаціях відносне подовження ε пропорційне силі F і обернено пропорційне до площі поперечного перетину S , до якого прикладена сила (рис. 6.12):

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \frac{F}{S}, \quad (6.7)$$

де E – модуль Юнга,

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

– *нормальне напруження* – сила, що діє по нормалі на одиницю площі поперечного перетину тіла.

Одержуємо

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E} = \frac{F}{ES}$$

або

$$F = \frac{ES}{l} \Delta l = k \Delta l, \quad (6.8)$$

де k – коефіцієнт пружності. Формула (6.8) також задає закон Гука, згідно з яким подовження стрижня при пружній деформації пропорційне діючій на стрижень силі.

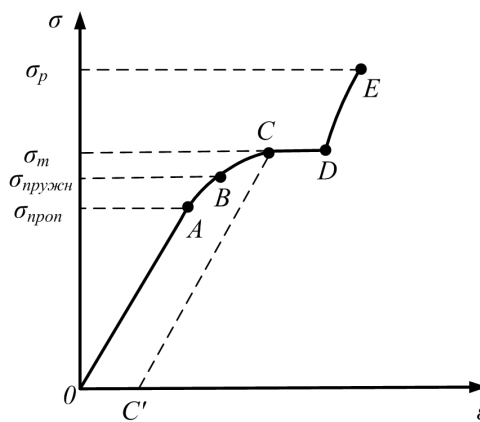


Рис. 6.13

Деформації твердих тіл підкоряються закону Гука до певної межі. Зв'язок між деформацією і напруженням представляється у вигляді діаграми напружень, якісний хід якої ми розглянемо для металевих зразків (рис. 6.13). З рисунка видно, що лінійна залежність $\sigma(\varepsilon)$, встановлена Гуком, виконується лише в дуже вузьких межах до так званої *межі пропорційності* ($\sigma_{\text{проп}}$).

При подальшому збільшенні напруження деформація ще пружна (хоча залежність $\sigma(\varepsilon)$ – вже нелінійна) і до *межі пружності* ($\sigma_{\text{пружн}}$) залишкові деформації не виникають. За межею пружності в тілі виникають залишкові деформації і графік, що описує повернення тіла в первинний стан після припинення дії сили, зобразиться не кривою $C-B-A-0$, а прямою CC' , паралельною OA .

Напруження, при якому виявляється помітна залишкова деформація

($>0,2\%$), називають *межею текучості* (σ_m) – точка C на кривій. В області CD деформація зростає без збільшення напруження тобто тіло немовби «тече». Цю область називають областю *текучості* (або областю *пластичних деформацій*).

Матеріали, для яких область текучості значна, називають *в'язкими*, а для яких вона практично відсутня – *крихкими*. При подальшому розтягуванні (за точку D) відбувається руйнування тіла. Максимальна напруження, що виникає в телі до руйнування, називають *межею міцності* (σ_p).

Діаграма напружень для реальних твердих тіл залежить від різних чинників. Одне і те ж тверде тіло може при короткочасній дії сил проявляти себе як крихке, а при тривалих, але слабких силах є текуче.

Деформацію зрушення простіше всього здійснити, коли взяти брусок, що має форму прямокутного паралелепіпеда, і прикласти до нього силу F_τ (рис. 6.14), дотичну до його поверхні (нижня частина бруска закріплена нерухомо). Відносна деформація зрушення визначається з формули

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{\Delta s}{h},$$

де Δs – абсолютне зрушення паралельних шарів тіла один щодо одного; h – відстань між шарами (для малих кутів $\operatorname{tg} \gamma \approx \gamma$).

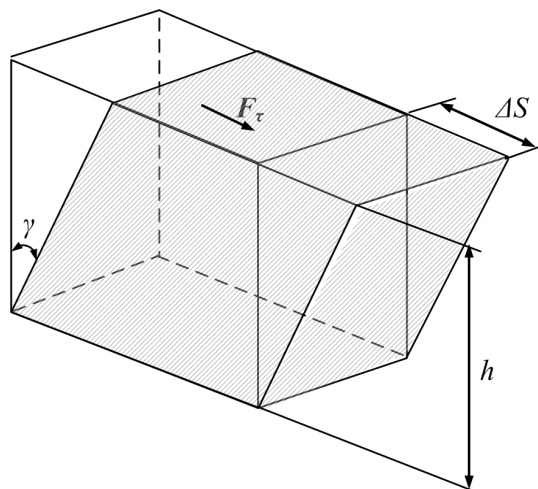


Рис. 6.14

Список використаних джерел

1. Савельев И.В. Курс физики. Т.1. М.: Наука, 1989. – 352 с.
2. Волькенштейн В.С. Сборник задач по общему курсу физики. М.: Наука, 1990. – 457с.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: ФИЗМАТЛИТГИЗ, 2005. – 544с.
4. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Лекции по физике. Т.4. Кинетика. Теплота. Звук. М.: Мир, 1976 – 496 с.

Навчальне видання

Молекулярна фізика: конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної і заочної форм навчання бакалаврів за напрямками 0708 – „Екологія”, 0926 – „Водні ресурси”).

Укладачі: Ольга Василівна Єфімова,
Марія Вікторівна Любченко

Редактор: М.З. Аляб'єв

План 2008, поз. 81

Підп. до друку 30.08.08	Формат	Папір офісний.
Друк на ризографі.	Умовн.-друк. арк. 6	Обл.-вид. арк.
Зам. №	Тираж 50 прим.	

61002, Харків, ХНАМГ, вул. Революції, 12

Сектор оперативної поліграфії при ІОЦ ХНАМГ

61002, Харків, ХНАМГ, вул. Революції, 12